

N^o D'ORDRE :

756.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. C. CHARPY,

Ancien Élève de l'École Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SOLUTIONS SALINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23^{juin} 1892, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président*.

BOUTY,

DITTE,

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

N° D'ORDRE :

756.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. C. CHARPY,

Ancien Élève de l'École Polytechnique,

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES SOLUTIONS SALINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23^{juin} 1892, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

BOUTY, } *Examineurs.*
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	DARBOUX, Professeur.....	Géométrie supérieure.
PROFESSEURS HONORAIRES {	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
PROFESSEURS	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Physique céleste.
PROFESSEURS ADJOINTS	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	JOLY.....	Chimie.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR GAL,

PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Hommage respectueux.

C. CHARPY.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

SOLUTIONS SALINES.

I.

La connaissance de l'état des corps dissous présente une grande importance au point de vue de la solution de nombreux problèmes de Mécanique chimique. Parmi ces problèmes, on peut citer le partage d'une base entre plusieurs acides ou d'un acide entre plusieurs bases, et, d'une manière générale, toutes les réactions limitées qui se produisent au sein d'un liquide.

On peut faire de nombreuses hypothèses sur le phénomène qui se produit lorsqu'un solide se dissout dans un liquide; on peut admettre que les molécules du corps se répartissent simplement entre les molécules du dissolvant; ou bien que le corps solide se combine d'abord avec une certaine quantité de dissolvant, le composé ainsi formé se mélangeant ensuite au reste du liquide, etc. Les différentes hypothèses qui ont été proposées et ont encore des défenseurs sont souvent contradictoires. Il ne faut pas s'en étonner, car le but que l'on poursuit n'est pas directement accessible; ce n'est que par l'étude des propriétés physiques des solutions et celle des phénomènes

qui se produisent quand on fait varier soit la concentration, soit la température, que l'on peut avoir une indication sur la relation qui existe entre un liquide et un corps qui y est dissous.

De très nombreuses recherches ont été effectuées sur les différentes propriétés physiques des solutions. Celles qui ont donné le plus d'indications ont porté surtout sur les phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution ou la dilution, sur l'abaissement du point de congélation ou la diminution de tension de vapeur du dissolvant, sur les chaleurs spécifiques des dissolutions. Je ne parle pas ici des études sur la conductibilité électrique, qui sont assez étendues pour former un ensemble à part; elles conviennent surtout dans le cas des solutions très étendues où toutes les autres propriétés cessent d'être accessibles à l'expérience. Ces recherches ont notamment conduit M. Bouty à un procédé très élégant pour la détermination des équilibres chimiques dans les systèmes dissous au moyen de l'électromètre.

La désagrégation d'un corps solide par contact avec un liquide doit, si elle n'est accompagnée d'aucun autre phénomène, nécessiter l'absorption d'une certaine quantité de chaleur. C'est en effet ce que l'on constate pour certains sels. Si, avec d'autres corps, on constate que la dissolution produit un dégagement de chaleur, on est amené à conclure qu'il se forme, au sein même de la dissolution, une combinaison entre le dissolvant et le corps dissous; et cette conclusion est confirmée par ce fait que les dégagements de chaleur les plus considérables s'observent pour les sels susceptibles de former des hydrates stables. La mesure de ces phénomènes thermiques a conduit M. Berthelot à considérer chaque dissolution comme formée par le mélange d'une partie du dissolvant libre et d'une combinaison du corps dissous avec le dissolvant, en voie de dissociation. La Thermochimie ne donne d'ail-

leurs que des indications qualitatives et ne permet pas de déterminer la composition de l'hydrate qui existe au sein de la dissolution.

M. Wüllner a cherché à déduire ce résultat de l'étude des tensions de vapeur des dissolutions; Rudorf et M. de Coppet, de l'abaissement du point de congélation. Les deux méthodes reposent sur la même hypothèse, savoir que lorsqu'un corps se dissout dans un liquide sans se combiner à lui, la diminution de tension de vapeur (ou l'abaissement du point de congélation du solvant) est proportionnelle à la quantité de corps dissous. Cette hypothèse n'est nullement justifiée; d'ailleurs ces recherches ont donné des résultats peu concordants, et, à la suite de ses travaux sur les mêmes sujets, M. Raoult a renoncé à déterminer de cette façon la composition des hydrates qui existent au sein de la dissolution; l'allure de la courbe qui représente le phénomène peut seulement donner une indication qualitative sur la relation qui existe entre le liquide et le solide dissous.

En somme, on n'a pas obtenu jusqu'ici de résultat précis, et les recherches les plus récentes ont montré qu'on s'était trop hâté de conclure. Il est donc nécessaire, avant de chercher à aller plus loin, d'étudier soigneusement les propriétés des dissolutions, indépendamment de toute idée préconçue. Je me suis proposé, dans les recherches qui font l'objet de ce Mémoire, d'étudier les densités d'un certain nombre de solutions, et les variations de volume qui accompagnent la dissolution ou la dilution.

II.

De nombreuses recherches ont été effectuées sur les densités des dissolutions; je ne ferai que rappeler ici les plus importantes.

Le fait que le volume d'une solution n'est pas, en gé-

néral, égal à la somme des volumes du dissolvant et du corps dissous a été signalé pour la première fois par Dalton, qui le démontra en mesurant les densités des solutions aqueuses d'un certain nombre de sels.

Plus tard, Michel et Kraft ⁽¹⁾ énoncèrent la loi suivante : la densité d'une solution, prise à la température de 15°, est proportionnelle à la quantité de sel contenue dans 1^{lit} de dissolution. Ils déduisaient de là une méthode très simple pour mesurer la quantité de sel contenue dans une solution au moyen de ce qu'ils appelaient l'angle de solubilité. Mais les recherches ultérieures de Kremers et de Gerlach ⁽²⁾ ont montré que la loi énoncée par Michel et Kraft n'était pas exacte. Le Mémoire de Gerlach contient un grand nombre de densités de solutions salines, déduites de ses propres mesures, aussi bien que de celles de Schiff et de Kremers; malheureusement, elles sont rapportées à des températures variables : tantôt 15°, tantôt 17°, tantôt 19°,5, ce qui rend bien difficile une comparaison entre les diverses solutions.

Marignac ⁽³⁾ étudia à différentes températures la densité de quelques solutions salines avec tout le soin qu'on pouvait attendre d'un aussi habile expérimentateur. Il résume ainsi ses conclusions : La dilution des solutions étudiées donne toujours lieu à une contraction. Cette contraction diminue à mesure que la température s'élève ; les recherches de M. Pfaundler sur les mélanges d'acide sulfurique et d'eau conduisent à des conclusions analogues pour la chaleur spécifique. Il semble donc que l'on peut conclure que, à des températures suffisamment élevées,

(1) MICHEL et KRAFT, *Mémoire sur les dissolutions salines* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLI, p. 471).

(2) GERLACH, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 8^e année, p. 245.

(3) MARIGNAC, *Recherches sur les chaleurs spécifiques, les densités et les dilatations de quelques dissolutions salines* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXII, p. 385).

la dilution des dissolutions ne donnerait plus lieu ni à une contraction, ni à une perte de chaleur spécifique.

En 1871, M. Valson ⁽¹⁾ publia une série de recherches sur la contraction dans la dissolution et la densité des solutions salines, recherches qui le conduisirent à des résultats de la plus haute importance. M. Valson énonce ainsi qu'il suit une loi qu'il a appelée la *loi des modules* ⁽¹⁾ :

« Je considère une série de solutions normales et comparables, c'est-à-dire renfermant 1 équivalent en grammes de sel anhydre dissous dans une quantité d'eau fixe et égale à 1^{lit}. Je suppose que chaque composé salin soit représenté par la formule MR, M désignant le radical métallique et R le radical métalloïdique simple ou complexe. Cela posé, si l'on passe d'une solution MR à une solution M'R, il y aura une variation de densité proportionnelle à M', constante et indépendante de R. » Si l'on passe de MR à MR', la variation de densité dépendra de R'; enfin, si l'on passe de MR à M'R', la variation de densité sera égale à la somme des variations partielles correspondant à M' et R'. D'après cela, la densité d'une solution saline normale peut se déduire de la densité d'une solution prise comme type, en y ajoutant deux constantes, relatives l'une au radical métallique, l'autre au radical métalloïdique. M. Valson appelait ces constantes les *modules de densité*.

Cette loi des modules, étendue par M. Valson à un grand nombre de propriétés physiques des dissolutions, sert aujourd'hui de base à une théorie de la dissolution développée surtout par MM. Arrhenius et Ostwald.

Pour que la règle des modules soit applicable aux den-

(1) VALSON, *Propriétés modulaires des solutions salines considérées au point de vue de leurs densités* (Comptes rendus, 2^e semestre 1871, p. 441).

sités, il faut que les solutions soient suffisamment étendues. M. Bender ⁽¹⁾ a fait voir que la loi de Valson s'applique tant que le nombre d'équivalents contenus dans un litre ne dépasse pas 4, avec une erreur qui ne modifie pas la deuxième décimale.

M. Valson a étudié aussi, soit seul, soit en collaboration avec M. Favre, la contraction qui se produit quand on dissout un sel dans l'eau. Voici les principaux résultats obtenus ⁽²⁾ : « Les premières proportions de sel anhydre correspondent au maximum de contraction. Celle-ci va en diminuant assez rapidement à mesure que le titre de la liqueur augmente, et elle tend à devenir insensible, pour les sels très solubles, dans le voisinage du maximum de concentration.

» Les sels hydratés donnent une contraction beaucoup plus faible que les sels anhydres correspondants, et, en général, la contraction est d'autant plus faible que le nombre d'équivalents d'eau de cristallisation est plus considérable. »

Enfin, MM. Favre et Valson se sont occupés de comparer la contraction produite par la dissolution à la chaleur mise en jeu dans ce phénomène ⁽³⁾.

Ces expériences avaient pour point de départ une idée émise par Henri Sainte-Claire Deville, dans les *Leçons sur la dissocation*, professées devant la Société chimique. Remarquant que le travail qu'il faut dépenser pour produire une variation de volume assez faible sur un système liquide correspond à une quantité de chaleur considérable, Deville émit l'opinion que la chaleur dégagée dans le mé-

(1) BENDER, *Densités des solutions salines normales* (Wiedemann *Annalen*, t. XX, p. 560; 1883).

(2) VALSON, *Rôle de l'espace dans la dissolution* (Comptes rendus, 2^e semestre 1871).

(3) FAVRE et VALSON, *Recherches sur la dissociation cristalline* (Comptes rendus, 2^e semestre 1873, p. 572).

lange de certains liquides était produite uniquement par la contraction qui se produisait simultanément. Si l'on mesure, d'une part, le travail nécessaire pour produire la contraction, d'autre part la chaleur dégagée, on aura les données nécessaires « pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur par un procédé chimique qui me paraît mériter quelque attention », dit Sainte-Claire Deville, dans ses *Leçons sur la dissociation*.

Les expériences de Favre et Valson ne permettent pas de contrôler l'hypothèse de Deville. Elles portent, en effet, sur la dissolution dans l'eau de sels solides et, par suite, le phénomène étudié comprend un changement d'état. Voici la conclusion à laquelle arrivent ces deux savants : « Les nombres de calories qui mesurent les effets de contraction sont de beaucoup supérieurs aux quantités de chaleur accusées par le calorimètre. Ainsi, la chaleur mise en jeu par l'eau qui se contracte, au lieu de passer à l'extérieur et de devenir sensible comme dans le cas du refroidissement libre, se trouve absorbée, le plus souvent en totalité, par le sel dissous dont les éléments se dissocient. La chaleur accusée par le calorimètre n'est donc qu'une différence entre le phénomène thermopositif de la contraction de l'eau et le phénomène thermonégatif de la dissociation des éléments salins. »

Après les expériences de Valson, d'autres recherches ont été effectuées sur la contraction, le volume et la densité des solutions salines. Je ne ferai que citer les travaux de Nicol (¹), de Groshans (²), de Schmidt (³) et de

(¹) NICOL, *Volumes moléculaires des solutions salines* (*Philosophical Magazine*; 1883).

(²) GROSHANS, *Poids spécifiques de certains solides et de leurs solutions aqueuses* (*Philosophical Magazine*, 5^e série, t. XVIII).

(³) SCHMIDT, *Changements de volume produits en dissolvant les sels dans l'eau* (*Monatsberichte*; 1890).

Heritsch ⁽¹⁾, qui n'ont conduit à aucun résultat bien net, et j'arrive tout de suite aux recherches de M. Mendelejeff et de M. Pickering.

M. Mendelejeff, qui s'est occupé, à plusieurs reprises, des densités des solutions aqueuses, a publié, en 1885 ⁽²⁾, un Mémoire sur les mélanges d'eau et d'acide sulfurique, dans lequel il expose une méthode générale pour l'étude de l'état des corps en solution.

M. Mendelejeff considère une solution aqueuse comme contenant toujours plusieurs hydrates, partiellement dissociés, en proportions variables avec la concentration.

Lorsque la quantité de sel contenue dans la solution atteint et dépasse la proportion qui correspond à l'un de ces hydrates, un nouvel hydrate apparaît; le système que l'on considérerait se trouve donc brusquement modifié, et ce changement doit se traduire par l'existence d'un point anguleux sur la courbe qui représente, en fonction de la concentration, la variation d'une propriété physique quelconque.

La méthode de M. Mendelejeff pour la détermination des hydrates qui existent au sein d'une solution se ramène donc à la recherche des points anguleux de ces courbes.

M. Mendelejeff a étudié, en particulier, les courbes de densité des solutions d'acide sulfurique. Aucun point anguleux n'apparaissant sur la courbe même, il a eu recours, pour les déterminer, à la méthode des différences. Il construit alors la courbe qui représente, en fonction de la concentration, la dérivée de la densité par rapport à la concentration et trouve que cette courbe se compose de

⁽¹⁾ HERITSCH, *Loi générale de la diminution de volume qui accompagne la dissolution des sels dans l'eau.*

⁽²⁾ MENDELEJEFF, *Zeitschrift für physik. Chemie*, t. I, p. 275.

cinq segments de droite. On a donc ainsi quatre points anguleux qui déterminent la composition de quatre hydrates de l'acide sulfurique, pouvant exister en dissolution.

La méthode de M. Mendelejeff a été reprise par M. Crompton et M. Pickering. Ce dernier physicien a consacré un Mémoire très étendu à l'étude des densités des solutions sulfuriques ⁽¹⁾.

Ses résultats ne sont pas d'accord avec ceux de M. Mendelejeff. Il trouve que la courbe des dérivées ne peut se représenter par une série de droites et n'obtient ce résultat que pour la courbe des dérivées secondes. Cette courbe se compose, d'après M. Pickering, de dix-sept segments de droites, permettant d'obtenir la composition de seize hydrates d'acide sulfurique. M. Crompton, en appliquant la même méthode aux conductibilités électriques, concluait à l'existence de cinq hydrates. Ce désaccord entre les différents expérimentateurs porte déjà à douter de la validité de la méthode. D'ailleurs, elle donne lieu à des objections d'ordre théorique que je crois inutile de rapporter ici; elles ont été formulées en grande partie par M. Arrhénius ⁽²⁾. Je dois pourtant signaler un point : M. Pickering reconnaît lui-même que la détermination des points anguleux est souvent très difficile, ces segments de droite se coupant sous des angles très faibles; or, la précision des expériences de M. Pickering semble un peu exagérée; il donne les valeurs des densités avec six décimales, les valeurs des concentrations avec quatre décimales. Si, même avec cette précision, la détermination des points anguleux est très difficile, on est porté à la regarder comme à peu près arbitraire. D'ailleurs, la précision que

⁽¹⁾ PICKERING, *Nature of solution* (*Journal of chemical Society*; 1890.)

⁽²⁾ ARRHÉNIUS, *Electrolytic dissociation versus Hydratation*. (*Philosophical Magazine*; juillet 1889.) Voir aussi *Discussion on the Theory of solution* (*Chemical News*, 1891).

prétend obtenir M. Pickering a déjà été contestée, notamment par M. Sydney Lupton et M. Lunge ⁽¹⁾.

La méthode que je viens d'exposer est donc très contestable, mais le grand nom du savant qui l'a proposée et les importantes recherches auxquelles elle a donné lieu ne permettaient pas de la passer sous silence. Dans le cours du travail qui fait l'objet de ce Mémoire, j'ai essayé, à plusieurs reprises, d'appliquer à mes données expérimentales la méthode de Mendelejeff sans jamais obtenir de résultat net. Je signalerai seulement ce fait que, pour le chlorure de cuivre, la courbe des différentielles de la densité ne présente aucune discontinuité dans la région où se produit le changement bien connu de coloration, du bleu au vert.

III.

Les déterminations de densités que j'ai effectuées ont porté sur les solutions aqueuses des sels suivants :

Chlorure d'ammonium.	Chlorure de magnésium.
» de baryum.	» strontium.
» » sodium.	» calcium.
» » potassium.	» cuivre.
Sulfate de magnésium.	Sulfate de cobalt.
» manganèse.	» zinc.
» nickel.	» cuivre.
Acide formique	Acide monochloracétique.
» acétique.	» trichloracétique.
» propionique.	» monobromacétique.
» butyrique.	» tribromacétique.

Les corps employés ont d'abord été soigneusement purifiés. Les sels purs du commerce contiennent toujours des

(¹) LUNGE, *The density of sulfuric acid solutions* (*Chemical News*; janvier 1892).

traces très notables d'impuretés. Le plus souvent on peut les éliminer par cristallisations successives, à condition de ne conserver que les premières portions de sel qui se déposent et de les essorer soigneusement.

Je me suis assuré que les corps obtenus étaient purs en dosant les solutions à la fois par précipitation du métal et précipitation de l'acide, et comparant les résultats ainsi obtenus avec la valeur que l'on obtenait pour la concentration d'après les poids de sel et d'eau qui avaient été mélangés. Pour le chlorure de cuivre je n'ai pu obtenir ainsi de très bons résultats; j'ai préparé alors directement ce composé. Pour cela, de l'azotate de cuivre purifié par cristallisation a été décomposé par la chaleur; un excès de l'oxyde de cuivre ainsi obtenu a été traité par l'acide chlorhydrique pur. Un mode opératoire analogue a été suivi pour le chlorure de baryum et le chlorure de strontium. Pour les autres sels la cristallisation a suffi.

Les acides formique et acétique ont été purifiés par cristallisations successives. En partant de 1^{kg} d'acide, on a pu obtenir environ 100^{gr} de produit fondant à température fixe. Les acides propionique et butyrique, obtenus au moyen du propionate et du butyrate d'éthyle, ont été soumis à la distillation fractionnée. On n'a utilisé que les portions passant de 140° à 141° pour l'acide propionique, de 162° à 163° pour l'acide butyrique.

Pour obtenir la composition des solutions, la méthode de synthèse n'est applicable que dans quelques cas particuliers. On peut l'appliquer avec les chlorures de sodium et de potassium que l'on peut obtenir bien anhydres, mais elle ne convient pas pour les sels qui cristallisent à l'état hydraté. Il est très difficile, en effet, d'obtenir un hydrate cristallin bien pur, ne contenant pas d'eau d'interposition, ou n'ayant pas subi un commencement d'efflorescence.

Pour éviter cette cause d'erreur, j'ai opéré de la façon suivante : on préparait d'abord une solution contenant à

peu près la quantité de sel qui correspondait à la saturation à 0°. On déterminait ensuite la composition exacte de cette solution par précipitation. Les chlorures ont été dosés par précipitation à l'état de chlorure d'argent, les sulfates, par précipitation, à l'état de sulfate de baryum. En opérant sur une quantité de dissolution assez grande pour que le poids du précipité fût d'environ 10^{gr}, on obtenait des résultats concordant à une unité près de la deuxième décimale. Pour les sulfates, la précision est beaucoup moindre. Dans les recherches physiques sur les solutions, c'est sûrement le dosage qui apportera le plus d'incertitude sur la valeur numérique des résultats obtenus, et il est bien difficile d'évaluer l'erreur que l'on commet de ce fait.

Ayant ainsi une solution concentrée de composition connue, on préparait d'autres solutions par dilutions successives. Un poids déterminé de solution était mélangé à un poids connu d'eau distillée; les pesées étaient effectuées sur une balance donnant le $\frac{1}{10}$ de milligramme et corrigées de la poussée atmosphérique. De cette façon, l'erreur sur le dosage n'influaient pas sensiblement sur la forme de la courbe de densité; elle imprimait seulement à cette courbe un léger déplacement autour de l'origine. De plus, l'erreur commise sur la composition de la solution était d'autant plus faible que la solution était plus diluée.

Pour les acides gras, les solutions des acides liquides ont été obtenues par synthèse. Pour les autres, les solutions concentrées ont été dosées au moyen d'une solution titrée de potasse, en employant comme indicateur la phtaléine du phénol.

Les densités ont été mesurées par la méthode du flacon. Elles sont rapportées à l'eau à 0°. J'ai essayé tout d'abord d'employer les densimètres très précis que l'on construit actuellement; mais ces appareils donnent une précision beaucoup moins grande que les pesées. De plus, ils ne per-

mettent d'opérer qu'à la température ambiante, et par suite ne donnent pas des résultats directement comparables.

Les flacons à densité employés avaient une capacité de 20^{cc} à 25^{cc}. On les plongeait dans la glace fondante pendant au moins deux heures. Je me suis assuré, à plusieurs reprises, que l'équilibre de température était établi au bout de ce temps, de la façon suivante : un tube de verre, ayant le même diamètre que les flacons à densité était rempli d'eau et placé dans la glace ; au milieu de ce tube, on plaçait un thermomètre sensible dont on observait la marche, en la comparant à celle d'un autre thermomètre placé dans la glace même : dans toutes les expériences, la différence de température entre les deux thermomètres était inférieure à $\frac{1}{10}$ de degré au bout d'une demi-heure. En prolongeant le contact pendant deux heures, on pouvait donc compter sur une différence de température négligeable.

Une cause d'erreur que l'on ne peut négliger est due à la présence dans la glace d'impuretés qui abaissent notablement son point de fusion. Si l'on pile la glace très finement et qu'on la laisse fondre partiellement avant de l'employer, la fusion se fait presque rigoureusement à zéro. J'ai vérifié ce fait de la façon suivante : Un calorimètre à glace de Bunsen est placé dans de la glace pilée très finement. Au début, on observe un déplacement assez rapide de la colonne de mercure, ce qui indique une différence entre le point de fusion de la glace pure intérieure et celui de la glace extérieure. Puis le mouvement se ralentit, et au bout d'un certain temps, une demi-heure ou une heure, la colonne reste sensiblement immobile.

Dans quelques expériences, j'ai employé le moyen suivant, indiqué par M. Oudemans, et qui donne de bons résultats. Les flacons à densité sont placés dans de l'eau distillée qu'on entoure d'un mélange réfrigérant. Quand

la température est devenue sensiblement inférieure à zéro, on ajoute une parcelle de glace. L'eau se solidifie alors partiellement, et l'on obtient une sorte de bouillie de glace qui pendant très longtemps se maintient rigoureusement à zéro.

Les flacons étant à zéro, on déterminait l'affleurement à un trait de repère au moyen d'un tortillon de papier à filtrer d'après le procédé ordinaire. J'ai vérifié, en visant le niveau avec une lunette à micromètre oculaire, que l'affleurement était obtenu de cette façon à moins de $0^{\text{mm}},5$. Cependant, dans les dernières expériences, j'ai employé des flacons à densité dont le col était gradué en parties d'égale capacité. On obtient ainsi une plus grande précision dans la mesure du volume.

Les flacons étaient pesés sur une balance de Collot donnant le $0^{\text{mgr}},1$ et les résultats corrigés de la poussée de l'air.

En opérant avec toutes ces précautions, on obtient des résultats assez précis; mais la précision pratique est toujours moindre que celle qu'on peut s'attendre à obtenir théoriquement. La multiplicité des opérations nécessaires à la détermination d'une densité entraîne presque toujours quelques erreurs qu'on ne peut évaluer. En reprenant à plusieurs reprises la densité d'une même solution, j'ai toujours obtenu des différences sur le cinquième chiffre décimal. Je crois donc qu'on peut donner une densité de solution avec quatre décimales, mais que, au moins dans les conditions où j'ai opéré, une précision plus grande serait illusoire.

D'ailleurs, les erreurs faites sur les densités sont négligeables vis-à-vis de celles qu'on commet sur la concentration. Il est donc inutile de chercher à connaître mieux les valeurs numériques des densités.

Pour donner une idée du degré d'approximation que l'on obtient dans les résultats que j'ai déterminés, je

donne ici deux séries de résultats obtenus pour le chlorure d'ammonium et le chlorure de potassium. Ces deux séries ont été effectuées à plus d'un an de distance, avec des produits et des appareils différents. S représente le poids de sel contenu dans 100^{gr} d'une solution de densité D.

KCl.			
I.		II.	
S.	D.	S.	D.
22,1034	1,1557	20,7840	1,1489
15,3668	1,1084	17,7214	1,1258
7,8664	1,0536	14,4707	1,1015
		7,5440	1,0519

AzH ⁺ Cl.			
I.		II.	
S.	D.	S.	D.
21,5072	1,0669	21,0299	1,0666
14,6643	1,0467	14,3232	1,0457
11,0591	1,0357	11,0112	1,0352
7,4509	1,0243	7,2572	1,0235

J'ai effectué aussi, pour les dissolutions de chlorure de cuivre et de chlorure de calcium, des déterminations à une série de températures comprises entre 0° et 60°. Les flacons à densité étaient plongés dans un bain d'eau maintenu à température constante au moyen d'un régulateur à mercure. L'un des flacons contenait de l'eau, et ses variations de poids permettaient de déterminer la dilatation des autres flacons, indépendamment de l'erreur qu'on pouvait commettre sur l'évaluation de la température. Aux environs de 60°, il devient bien difficile d'éviter la

formation de bulles à l'intérieur des flacons, ce qui enlève toute précision aux mesures.

IV.

Dans les études qui ont été faites jusqu'à présent sur la variation de volume produite par la dissolution d'un solide, on a toujours considéré la contraction par rapport au volume total. Par ce procédé, on ne peut, je crois, obtenir pour les différents sels des résultats comparables; la grandeur que l'on étudie dépend à la fois de deux variables, la variation de volume et le volume spécifique du sel. Quand on veut comparer les propriétés des solutions des différents sels, il faut étudier une propriété physique qui ne porte que sur l'élément commun à ces différentes solutions, c'est-à-dire sur le dissolvant. C'est ce qui a lieu pour les tensions de vapeur et les abaissements des points de congélation qui ont conduit, entre les mains de M. Raoult, à de si remarquables résultats. M. Raoult a fait remarquer lui-même que les deux phénomènes qu'on vient de citer correspondaient également à la séparation d'une très petite quantité d'eau de la dissolution, soit sous forme de vapeur, soit sous forme de glace. J'ai cherché à me placer dans des conditions analogues pour l'étude des variations de volume. J'ai donc étudié la variation de volume que subit une quantité d'eau très petite quand elle entre dans une dissolution. Le coefficient, qui exprime le rapport suivant lequel varie le volume du dissolvant en entrant dans la dissolution, a été déjà considéré par MM. Gouy et Chaperon, dans un Mémoire purement théorique sur la concentration des dissolutions par la pesanteur ⁽¹⁾; ils l'ont appelé *coefficient de contraction*. Je

(¹) GOUY et CHAPERON, *Sur la concentration des dissolutions par la pesanteur* (Annales de Chimie et de Physique; 1887).

conserverai cette dénomination dans le cours de ce Mémoire.

Le coefficient de contraction peut se calculer sans qu'on ait besoin de déterminer la densité du sel dissous, pour la mesure de laquelle on ne peut pas obtenir une grande précision, surtout dans le cas des sels qui cristallisent à l'état d'hydrates. Je vais établir la formule qui permet de le calculer.

Considérons un volume V d'une solution de densité D contenant S de sel pour 100. Ajoutons-y un poids d'eau très petit, dp , de densité 1. Cette eau occupera dans la solution un volume $K dp$, K étant le coefficient de contraction. La densité et la concentration prendront de nouvelles valeurs $D - dD$, $S - dS$, et l'on aura

$$\begin{aligned} D - dD &= \frac{VD + dp}{V + K dp}, \\ S - dS &= \frac{VDS}{VD + dp}. \end{aligned}$$

Entre ces deux équations, on peut éliminer dp ; si l'on néglige les infiniment petits du second ordre, il vient

$$K = \frac{1}{D} \left(1 + \frac{S}{D} \frac{dD}{dS} \right).$$

Pour calculer K , il suffira donc de déterminer la variation de D en fonction de S .

Ce coefficient K est toujours plus petit que l'unité. Des équations contenues dans le Mémoire déjà cité de MM. Gouy et Chaperon, il ressort que l'on doit avoir $\frac{dK}{dF} > 0$, dF et dK étant les variations corrélatives de la tension de vapeur et du coefficient de contraction d'une dissolution. Or M. Raoult a montré que la tension de vapeur diminue toujours quand la concentration aug-

mente ; il doit donc en être de même pour le coefficient de contraction.

Je ne fais que rappeler ici ce résultat que les chiffres contenus dans ce Mémoire vérifient entièrement.

Pour étudier la variation de K , j'ai déterminé expérimentalement les densités d'un certain nombre de solutions de concentrations à peu près régulièrement espacées. J'ai ensuite calculé la valeur de $\frac{dD}{dS}$ pour chaque intervalle et j'en ai déduit, par interpolation, les valeurs correspondant aux solutions dont j'avais obtenu directement la densité. La variation de $\frac{dD}{dS}$ étant, en général, très faible, on évite ainsi d'introduire des erreurs dans l'interpolation. Les Tableaux suivants contiennent les résultats obtenus ; la première colonne donne le poids de sel contenu dans 100^{gr} de dissolution ; la deuxième donne le nombre de molécules de sel contenues dans 100 molécules de mélange, variable que j'aurai à employer dans la suite ; la troisième colonne contient la densité de la solution ; la quatrième, la valeur correspondante de $\frac{dD}{dS}$; enfin, dans la cinquième colonne, j'ai placé les valeurs calculées pour $1 - K$. Tous les résultats consignés dans les Tableaux suivants ont été calculés directement sur les données de l'expérience. Il n'y a qu'une seule interpolation, et celle-là était indispensable ; c'est celle qui conduit à la valeur de $\frac{dD}{dS}$, et, comme je l'ai déjà fait remarquer plus haut, elle introduit une erreur très faible, par le fait même du calcul, car la variation de $\frac{dD}{dS}$ en fonction de S est très lente.

S.	S ₁ .	D.	$\frac{dD}{dS}$.	1 - K.
<i>Chlorure de sodium à 0°.</i>				
23,0821	8,627	1,1821	0,0083	0,01708
19,1932	6,769	1,1502	0,0081	0,01312
14,3415	4,898	1,1111	0,0079	0,00846
9,4120	3,097	1,0722	0,0077	0,00438
5,1536	1,644	1,0394	0,0076	0,00173

<i>Chlorure de potassium à 0°.</i>				
20,7840	5,954	1,1489	0,0075	0,01158
17,7214	4,940	1,1258	0,0073	0,00968
14,4707	3,922	1,1018	0,0072	0,00662
11,0757	2,918	1,0769	0,0070	0,00464
7,5440	1,931	1,0521	0,0069	0,00247
4,4968	1,123	1,0308	0,0068	0,00116

<i>Chlorure d'ammonium à 0°.</i>				
21,0299	8,415	1,0666	0,0030	0,00703
17,6641	6,733	1,0562	0,0030	0,00482
14,3232	5,325	1,0457	0,0031	0,00315
11,0112	3,997	1,0352	0,0031	0,00222
7,2572	2,565	1,0235	0,0031	0,00156
3,4802	1,201	1,0114	0,0032	0,00039

<i>Chlorure de magnésium à 0°.</i>				
29,2056	7,230	1,2788	0,0108	0,02518
20,9293	4,762	1,1927	0,0100	0,01450
15,7989	3,423	1,1427	0,0095	0,00997
11,3249	2,355	1,1007	0,0092	0,00554
6,2008	1,233	1,0545	0,0089	0,00208

<i>Chlorure de baryum à 0°.</i>				
21,6511	2,323	1,2335	0,0130	0,01248
18,0040	1,863	1,1891	0,0119	0,00774
14,0898	1,398	1,1427	0,0111	0,00516
9,7746	0,928	1,0958	0,0104	0,00282
5,0532	0,458	1,0477	0,0097	0,00095

S.	S ₁ .	D.	$\frac{dD}{dS}$.	1 — K.
<i>Chlorure de strontium à 0°.</i>				
31,8193	5,030	1,3609	0,0127	0,04702
27,7170	4,170	1,3086	0,0127	0,03033
23,2300	3,320	1,2515	0,0124	0,01709
18,2629	2,473	1,1915	0,0116	0,01149
12,9997	1,667	1,1284	0,0111	0,00531
6,7243	0,831	1,0637	0,0098	0,00159

<i>Chlorure de calcium à 0°.</i>				
31,2430	7,36	1,3083	0,0113	0,02942
27,0563	6,01	1,2616	0,0109	0,02211
22,5774	4,72	1,2136	0,0104	0,01664
17,5602	3,45	1,1625	0,0099	0,01118
12,4041	2,29	1,1123	0,0095	0,00575
6,5550	1,13	1,0580	0,0090	0,00217

<i>Chlorure de calcium à 12°, 5.</i>				
31,2430	7,36	1,3023	0,0111	0,02772
27,0563	6,01	1,2563	0,0107	0,02061
22,5774	4,72	1,2091	0,0102	0,01545
17,5602	3,45	1,1589	0,0098	0,00819
12,4041	2,29	1,1094	0,0093	0,00495
6,5550	1,13	1,0565	0,0088	0,00179

<i>Chlorure de calcium à 53°, 4.</i>				
31,2430	7,36	1,2962	0,0109	0,02769
27,0563	6,01	1,2511	0,0105	0,01926
22,5574	4,72	1,2048	0,0100	0,01369
17,5602	3,45	1,1554	0,0095	0,00960
12,4041	2,29	1,1071	0,0090	0,00569
6,5550	1,13	1,0552	0,0086	0,00170

<i>Chlorure de cuivre à 0°.</i>				
39,4170	8,00	1,4797	0,0159	0,03798
35,3839	6,82	1,4173	0,0149	0,03196
30,9255	5,65	1,3529	0,0139	0,02601

S.	S ₁ .	D.	$\frac{dD}{dS}$.	1 - K.
26,1129	4,51	1,2881	0,0129	0,02065
20,6697	3,36	1,2204	0,0120	0,01409
14,5820	2,23	1,1494	0,0111	0,00748
8,0732	1,16	1,0796	0,0102	0,00222

Chlorure de cuivre à 7°.

39,4170	8,00	1,4746	0,0157	0,03729
35,3839	6,82	1,4127	0,0147	0,03157
30,9255	5,65	1,3488	0,0137	0,02572
26,1129	4,51	1,2847	0,0128	0,01914
20,6697	3,36	1,2170	0,0119	0,01224
14,5820	2,23	1,1469	0,0109	0,00732
8,0732	1,16	1,0785	0,0100	0,00342

Chlorure de cuivre à 30°, 5.

39,4170	8,00	1,4642	0,0155	0,03249
35,3839	6,82	1,4032	0,0145	0,02679
30,9255	5,65	1,3409	0,0135	0,02207
26,1129	4,51	1,2776	0,0126	0,01573
20,6697	3,36	1,2116	0,0116	0,01139
14,5820	2,23	1,1434	0,0107	0,00612
8,0732	1,16	1,0766	0,0098	0,00252

Chlorure de cuivre à 49°, 2.

39,4170	8,00	1,4562	0,0154	0,02705
35,3839	6,82	1,3960	0,0144	0,02227
30,9255	5,65	1,3340	0,0134	0,01754
26,1129	4,51	1,2714	0,0124	0,01321
20,6697	3,36	1,2066	0,0114	0,00861
14,5820	2,23	1,1394	0,0105	0,00447
8,0732	1,16	1,0735	0,0096	0,00130

Chlorure de cuivre à 65°.

39,4170	8,00	1,4541	0,0153	0,02704
35,3839	6,82	1,3942	0,0143	0,02245
30,9255	5,65	1,3321	0,0133	0,01756
26,1129	4,51	1,2706	0,0122	0,01566
20,6697	3,36	1,2061	0,0113	0,01036
14,5820	2,23	1,1392	0,0105	0,00482
8,0732	1,16	1,0734	0,0095	0,00186

S.	S ₁ .	D.	$\frac{dD}{dS}$.	I — K.
<i>Sulfate de magnésium à 0°.</i>				
13,800	2,336	1,1586	0,0125	0,00845
11,7458	1,950	1,1329	0,0121	0,00662
9,6218	1,566	1,1072	0,0117	0,00509
7,4046	1,181	1,0826	0,0115	0,00369
5,0447	0,787	1,0557	0,0112	0,00209
2,5907	0,395	1,0284	0,0110	0,00068
<i>Sulfate de manganèse à 0°.</i>				
16,7450	2,324	1,1834	0,0123	0,00878
14,0462	1,910	1,1519	0,0118	0,00703
11,5804	1,536	1,1239	0,0114	0,00578
8,8295	1,140	1,0928	0,0110	0,00366
6,0172	0,757	1,0622	0,0106	0,00207
3,0865	0,378	1,0315	0,0103	0,00066
<i>Sulfate de nickel à 0°.</i>				
4,2930	0,581	1,0522	0,0110	0,00199
3,9591	0,476	1,0431	0,0110	0,00134
3,2845	0,392	1,0357	0,0110	0,00086
2,5043	0,297	1,0271	0,0109	0,00058
1,6131	0,189	1,0173	0,0107	0,00039
0,8327	0,097	1,0089	0,0107	0,000099
<i>Sulfate de cobalt à 0°.</i>				
6,8910	0,852	1,0765	0,0115	0,00269
5,8140	0,711	1,0641	0,0113	0,00225
4,7095	0,570	1,0517	0,0111	0,00190
3,5792	0,429	1,0392	0,0110	0,00134
2,4273	0,288	1,0263	0,0109	0,00058
1,2099	0,141	1,0131	0,0108	0,00029
<i>Sulfate de cuivre à 0°.</i>				
11,9315	1,507	1,1371	0,0124	0,00624
9,8159	1,214	1,1108	0,0120	0,00432
7,5474	0,913	1,0833	0,0114	0,00341
5,2181	0,625	1,0578	0,0112	0,00245
2,6460	0,306	1,0290	0,0109	0,00097

S.	S _v .	D.	$\frac{dD}{dS}$.	1 - K.
----	------------------	----	-------------------	--------

Sulfate de zinc à 0°.

24,7170	3,528	1,3152	0,0151	0,02390
21,4444	2,951	1,2665	0,0144	0,01420
17,7573	2,349	1,2145	0,0137	0,01169
14,0307	1,785	1,1645	0,0128	0,00884
9,7426	1,188	1,1106	0,0119	0,00567
5,1110	0,596	1,0565	0,0110	0,00312

Acide formique à 0°.

100	100	1,2454	0	
85,6284	69,98	1,2187	0,00205	0,0612
70,5187	48,34	1,1846	0,00234	0,0382
54,5608	31,72	1,1458	0,00246	0,0250
37,5362	19,03	1,1032	0,00256	0,0145
19,4277	8,62	1,0555	0,00274	0,0048

Acide acétique à 0°.

89,6541	69,11	1,0879	0,00052	0,10731
81,2354	56,47	1,0897	0,00010	0,07552
58,3412	29,58	1,0800	0,00079	0,03463
39,4516	16,34	1,0615	0,00131	0,01215
21,2324	7,48	1,0361	0,00156	0,00409

Acide propionique à 0°.

100	100	1,0373	0	
83,3827	54,96	1,0433	0,00010	0,0490
66,7226	32,77	1,0415	0,00023	0,0275
49,8829	19,49	1,0350	0,00039	0,0157
33,5060	18,91	1,0260	0,00055	0,0078
17,0822	4,77	1,0157	0,00080	0,0024

Acide butyrique à 0°.

71,3156	31,34	1,0043	0,00067	0,0515
59,3432	21,13	1,0102	0,00030	0,0275
47,3670	14,18	1,0117	0,00009	0,0157
35,5461	9,19	1,0123	0,00001	0,0124
23,6160	5,37	1,0119	0,00010	0,0094
11,8823	2,41	1,0092	0,00050	0,0032

S.	S ₁ .	D.	$\frac{dD}{dS}$.	1 — K.
<i>Acide monochloracétique à 0°.</i>				
59,0413	21,52	1,2641	0,00502	0,0242
50,8560	16,41	1,2238	0,00483	0,0188
42,1523	12,18	1,1825	0,00466	0,0138
32,2771	8,40	1,1385	0,00456	0,0081
22,8465	5,33	1,0954	0,00434	0,0045
11,8965	2,50	1,0486	0,00406	0,0024

<i>Acide monobromacétique à 0°.</i>				
69,2130	27,52	1,5698	0,0120	0,0259
61,3119	17,02	1,4786	0,0108	0,0208
52,3582	12,45	1,3861	0,0096	0,0169
42,0055	8,57	1,2915	0,0085	0,0116
29,7896	5,20	1,1934	0,0075	0,0051
16,2377	2,44	1,0975	0,0064	0,0026

<i>Acide trichloracétique à 0°.</i>				
86,3485	43,01	1,5912	0,0087	0,0748
76,2650	26,91	1,5053	0,0082	0,0597
65,1253	17,38	1,4158	0,0077	0,0435
52,6315	11,03	1,3225	0,0071	0,0332
36,8381	6,07	1,2182	0,0066	0,0153
21,2652	2,89	1,1205	0,0059	0,0077

<i>Acide tribromacétique à 0°.</i>				
61,5850	8,85	1,6302	0,0157	0,0277
54,7900	6,84	1,5282	0,0139	0,0170
46,9183	5,08	1,4240	0,0122	0,0155
38,0610	3,59	1,3224	0,0107	0,0109
27,5940	2,25	1,2177	0,0093	0,0058
15,1337	1,06	1,1096	0,0077	0,0041

Les valeurs de K, déduites des mesures rapportées dans les Tableaux numériques qui précèdent, peuvent servir à construire les courbes représentant la variation du coefficient de contraction en fonction de la concentration.

Au moyen de ces courbes, on pourra déterminer les variations de volume qui se produisent quand on dilue une solution déterminée. La variation de volume produite quand on ajoute à une solution un volume d'eau égal à dV est $K dV$. La variation de volume produite par l'addition d'une quantité finie d'eau sera donc l'intégrale de $K dV$. Les Tableaux précédents montrent que les valeurs de K sont toujours plus petites que l'unité; de plus la valeur de K est d'autant plus petite que la concentration est plus grande, pour un sel donné. On a donc les énoncés suivants :

Le coefficient de contraction est toujours plus petit que l'unité. Par suite, la dilution d'une solution saline est toujours accompagnée d'une contraction.

Dans ses recherches sur les densités des solutions d'acide sulfurique et de sulfate de soude, Marignac avait déjà vérifié que la dilution était accompagnée d'une contraction. L'ensemble des recherches que j'ai effectuées semble permettre de conclure que ce fait est général, étant donné surtout qu'il se vérifie pour les solutions de chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sel, et quelques autres composés ammoniacaux sont les seuls corps pour lesquels la dissolution soit accompagnée d'une augmentation du volume total. Le volume d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque est plus grand que la somme des volumes de l'eau et du sel dissous. On voit que cette anomalie ne se retrouve plus dans la dilution de ces solutions.

Pour un sel donné, le coefficient de contraction diminue continuellement quand la concentration augmente. Par suite, la contraction qui se produit quand on ajoute à une solution un volume déterminé d'eau est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée.

Les expériences faites sur le chlorure de cuivre et le

chlorure de calcium à différentes températures, ainsi que la comparaison des résultats que j'ai obtenus à 0° avec ceux qu'on déduit des mesures de Gerlach faites à 15° , permettent de constater que la valeur de K augmente quand la température s'élève.

Le coefficient de contraction augmente quand la température s'élève. Par suite, la contraction produite lors de la dilution d'une solution donnée est d'autant plus petite que l'opération se fait à une plus haute température.

Les résultats obtenus dans l'étude du coefficient de contraction permettent encore quelques conclusions intéressantes relativement à la pression osmotique des dissolutions.

Considérons un cylindre fermé par deux pistons P et P' et séparé en deux parties par une paroi semi-perméable ⁽¹⁾. Supposons que dans le premier compartiment il y ait de l'eau pure, dans le second une dissolution déterminée. Nous admettrons que l'on peut négliger les variations de volume des liquides produites par les variations de pressions extérieures. Soient p et p' deux valeurs des pressions qui, appliquées aux pistons P et P' , maintiennent le système en équilibre. Dans ces conditions, la pression osmotique de la solution est égale à $p' - p$. Nous pouvons maintenant faire décrire au système le cycle isothermique suivant :

1° On fait passer, en agissant sur le piston P , un volume d'eau $d\nu$ du premier compartiment dans le second. Le travail correspondant est $p d\nu$.

2° On déplace en même temps le piston P' de façon à maintenir l'équilibre. Ce travail correspondant est $-p'k d\nu$, k étant le coefficient de contraction.

(1) Le mode de raisonnement employé ici a été indiqué par M. G. Robin.

3° On ramène la pression sur P à être égale à la pression atmosphérique. Le travail correspondant est nul, puisqu'on néglige la compressibilité des liquides. La pression sur P' est alors égale à ϖ , pression osmotique à la pression atmosphérique.

4° On fait passer le volume d'eau $d\nu$ du second compartiment dans le premier, et l'on ramène les pressions à leurs valeurs primitives. Le travail correspondant est $\varpi k d\nu$.

On a ainsi un cycle isothermique fermé; le travail total doit être nul. On a donc

$$p d\nu - p' k d\nu + \varpi k d\nu = 0.$$

Si l'on pose

$$p' - p = \varpi + \varepsilon,$$

il vient

$$p(1 - k - \varepsilon k) = 0,$$

$$\varepsilon = \frac{p(1 - k)}{k}.$$

La pression osmotique varie donc avec la pression sous laquelle on la mesure. La variation dépend de la grandeur de k par rapport à l'unité. D'après les résultats obtenus dans l'étude du coefficient de contraction, on peut énoncer les propositions suivantes :

I. *La pression osmotique d'une solution donnée augmente toujours quand la pression extérieure augmente.*

II. *La variation de la pression osmotique par la pression extérieure est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée.*

III. *La variation de la pression osmotique par la pression extérieure est d'autant plus faible que la température est plus élevée.*

V.

Le coefficient de contraction dans les dissolutions est, d'après ce qui précède, une grandeur dont les propriétés peuvent être rapprochées, jusqu'à un certain point, de celles des tensions de vapeur et des abaissements des points de congélation. En me plaçant à ce point de vue, j'ai cherché si la variation de ce coefficient était en relation avec l'état d'hydratation et le poids moléculaire du sel dissous.

Les déductions relatives à l'état des sels en solution ont toujours été tirées de la considération des courbes qui représentent une propriété physique en fonction de la concentration. Par exemple, Wüllner admettait qu'un sel existait à l'état anhydre en solution, quand la tension de vapeur d'eau était diminuée de quantités proportionnelles au poids de sel anhydre dissous. On conçoit que, dans des études de ce genre, le choix de la variable qui sert à représenter la concentration ait une importance capitale. Pour que l'hypothèse rappelée ci-dessus soit acceptable, il faut que la variable qui représente la concentration ait une signification physique et ne soit pas une donnée arbitraire, telle que celles qu'on adopte généralement : poids de sel contenu dans 100^{gr} de dissolution ou poids de sel dissous dans 100^{gr} d'eau. Tant qu'on se borne à l'étude des solutions très étendues, l'influence de la variable qui représente la concentration est peu considérable, les différentes définitions conduisant à des valeurs qui diffèrent peu les unes des autres ; mais il n'en est plus de même quand on considère les solutions concentrées. C'est ainsi que la loi de Wüllner est en défaut pour les solutions concentrées des sels anhydres. Dans un de ses derniers Mémoires sur les tensions de vapeur, M. Raoult a montré que les dissolutions de différentes substances

dans la benzine ont des tensions de vapeur qui sont proportionnelles à la concentration, à la condition de représenter cette concentration par le nombre de molécules du corps dissous contenu dans 100 molécules de la solution.

Les densités des solutions pouvant être mesurées avec la même exactitude à des degrés de concentration très divers, le coefficient de contraction se prêtait bien à une étude sur l'influence de la variable choisie pour représenter la concentration. J'ai entrepris cette étude pour les vingt-deux corps dont j'avais préparé les dissolutions. J'ai étudié la variation du coefficient de contraction, en prenant successivement pour la concentration les quatre définitions suivantes :

1° Poids de sel contenu dans 100^{gr} de la dissolution. (Cette variable sera représentée par la lettre S.)

2° Poids de sel dissous dans 100^{gr} d'eau. (Cette variable sera représentée par S'.)

3° Nombre de molécules de sel contenues dans 100 molécules d'eau. (Variable représentée par S''.)

4° Nombre de molécules de sel contenues dans 100 molécules de mélange, ou rapport du nombre des molécules du sel au nombre total des molécules contenues dans la solution. (Variable représentée par S₁.)

Je crois inutile d'exposer tout au long ces calculs, d'autant plus que les résultats obtenus se comprendront bien plus facilement au moyen de quelques graphiques.

On peut remarquer tout d'abord que les courbes obtenues en prenant pour représenter la concentration les différentes variables définies plus haut peuvent se déduire les unes des autres par de simples transformations anamorphiques. Il faut donc, si l'une de ces courbes présente une portion rectiligne, avoir soin, avant d'en tirer des déductions physiques, de s'assurer que cette forme particulière n'a pas été introduite par un artifice purement mathématique. Par exemple, les courbes obtenues en

prenant comme variables soit S , soit S' , sont des anamorphoses l'une de l'autre. La relation qui lie S et S' est de forme hyperbolique; on a en effet

$$S' = \frac{S}{100 - S}.$$

Il résulte de là que, quelle que soit la forme de la courbe obtenue en représentant la concentration par S , on aura avec S' une branche hyperbolique, c'est-à-dire une courbe qui se confondra avec une droite dès que la concentration prendra une valeur notable. Il est évident qu'il n'y a aucune conclusion d'ordre physique à tirer de l'existence de cette partie rectiligne, qui peut être très marquée.

Je citerai par exemple les résultats obtenus pour les solutions de chlorure de cuivre à 0°; on obtient pour $\frac{1-K}{S'}$ les valeurs suivantes :

Solution. N ^{os}	S .	$1 - K$.	$\frac{1 - K}{S'}$.
1.....	39,4170	0,03798	0,000583
2.....	35,3839	0,03196	0,000583
3.....	30,9255	0,02601	0,000581
4.....	26,1129	0,02065	0,000584
5.....	20,6697	0,01409	0,000528
6.....	15,5820	0,00748	0,000438
7.....	8,0732	0,00222	0,000253

On obtient donc pour représenter $(1-K)$ en fonction de S' une portion rigoureusement rectiligne, pour les solutions qui contiennent plus de 20 pour 100 de sel anhydre. D'après le mode de raisonnement adopté par MM. Wüllner, Rudorff et de Coppet, on en conclurait que dans ces dissolutions le sel existe à l'état anhydre. Cette hypothèse reçoit même dans le cas actuel un semblant de vérification, car le changement de teinte des solutions de chlorure cuivrique a lieu à 0° pour les solutions qui contiennent de 20 à 25 pour 100 de sel. Une solution à 20 pour 100 est

colorée en bleu à 0°, une solution à 25 pour 100 présente une coloration verte à la même température. Mais cette concordance, toute fortuite, disparaît quand on opère à d'autres températures ; à mesure que la température s'élève, la concentration à partir de laquelle la courbe est sensiblement rectiligne augmente, tandis que la concentration pour laquelle se produit le changement de teinte devient de plus en plus faible. C'est ce qu'indiquent les résultats contenus dans le Tableau suivant, qui contient pour les mêmes solutions que dans le Tableau précédent les valeurs de $\frac{1-K}{S'}$ et la coloration observée à différentes températures.

Solutions. N ^{os}	7°.		30°, 5.		49°, 2.	
	$\frac{1-K}{S'}$	Couleur.	$\frac{1-K}{S'}$	Couleur.	$\frac{1-K}{S'}$	Couleur.
1.....	0,000573	vert.	0,000499	vert.	0,000415	vert.
2.....	0,000563	vert.	0,000489	vert.	0,000406	vert.
3.....	0,000574	vert.	0,000493	vert.	0,000391	vert.
4.....	0,000541	vert.	0,000445	vert.	0,000373	vert.
5.....	0,000469	$\left. \begin{array}{l} \text{vert} \\ \text{bleuâtre.} \end{array} \right\}$	0,000437	vert.	0,000330	vert.
6.....	0,000429	bleu.	0,000358	$\left. \begin{array}{l} \text{bleu} \\ \text{verdâtre.} \end{array} \right\}$	0,000262	vert.
7.....	0,000390	bleu.	0,000288	bleu.	0,000148	bleu.

Les sels pour lesquels Wüllner trouvait que la variation de tension de vapeur est proportionnelle au poids d'un hydrate déterminé donnent lieu à des remarques analogues. J'ai étudié en particulier le chlorure de calcium. Pour ce sel encore, on obtient une portion de courbe très sensiblement rectiligne mais pour laquelle la valeur de $1-K$ n'est pas proportionnelle à S' . On peut calculer, d'après le coefficient angulaire de la droite, la composition de l'hydrate pour lequel on retrouve cette proportionnalité. En opérant ainsi sur les nombres donnés par Gerlach, relatifs à la température de 15°, j'ai obtenu les résultats suivants :

$1 - K.$	$\frac{1 - K}{S'}$	Eau combinée à 18° de CaCl_2 .
0,01954	0,00045	gr 0,93
0,03160	0,00056	0,99
0,03963	0,00064	

Si, d'autre part, on calcule en centièmes la composition de l'hydrate $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, on trouve que la proportion d'eau est de 0^{gr},97. Il y a donc là une concordance satisfaisante avec les chiffres trouvés pour l'hydrate contenu dans la dissolution; mais, à d'autres températures, on trouve des chiffres qui varient d'une façon régulière et conduisent à admettre une proportion d'eau de plus en plus faible à mesure que la température s'abaisse. Ceci est contraire à tout ce que l'on sait sur les lois de la dissociation, et semble démontrer, par suite, que la concordance approximative obtenue à 15° n'est qu'un effet du hasard.

L'importance de la variable choisie pour représenter la concentration apparaît encore mieux quand on compare la grandeur du coefficient de contraction au poids moléculaire du sel dissous.

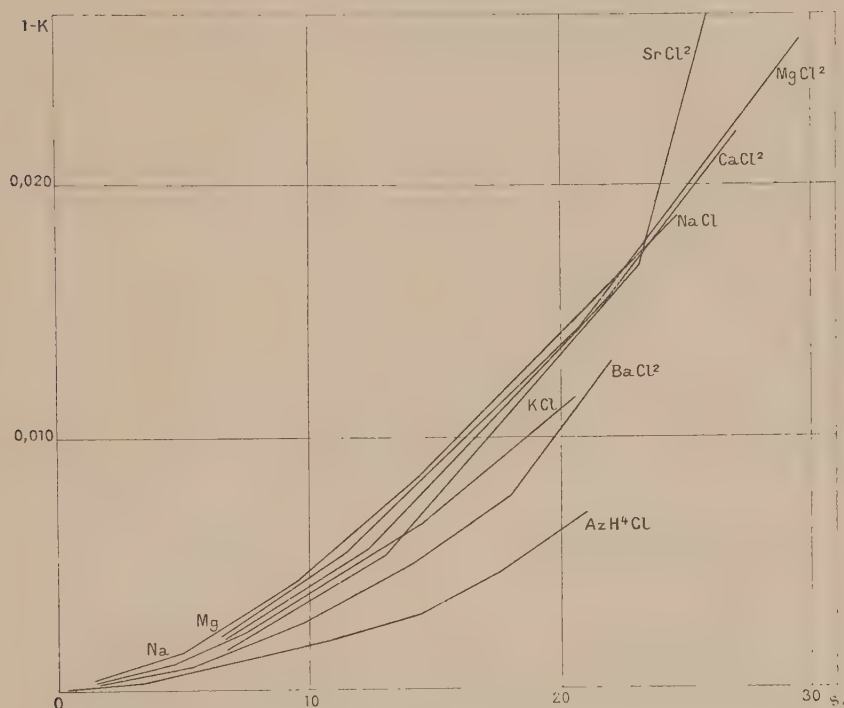
La *fig. 1* représente les courbes construites en portant en abscisses les valeurs de S , en ordonnées celles de $1 - K$ relatives aux chlorures énumérés plus haut. On voit que ces courbes sont complètement enchevêtrées; de plus, il n'y a aucune relation entre les positions relatives et les grandeurs des poids moléculaires des sels dissous. Voici, par exemple, l'ordre dans lequel on rencontre les courbes des différents chlorures en suivant l'ordonnée $S = 10$:

Chlorure d'ammonium, chlorure de baryum, chlorure de strontium, chlorure de potassium, chlorure de calcium, chlorure de cuivre, chlorure de magnésium, chlorure de sodium.

Les courbes construites en représentant la concentra-

tion par S' sont encore rangées dans le même ordre et se coupent aux mêmes points, ainsi que cela résulte de la re-

Fig. 1.

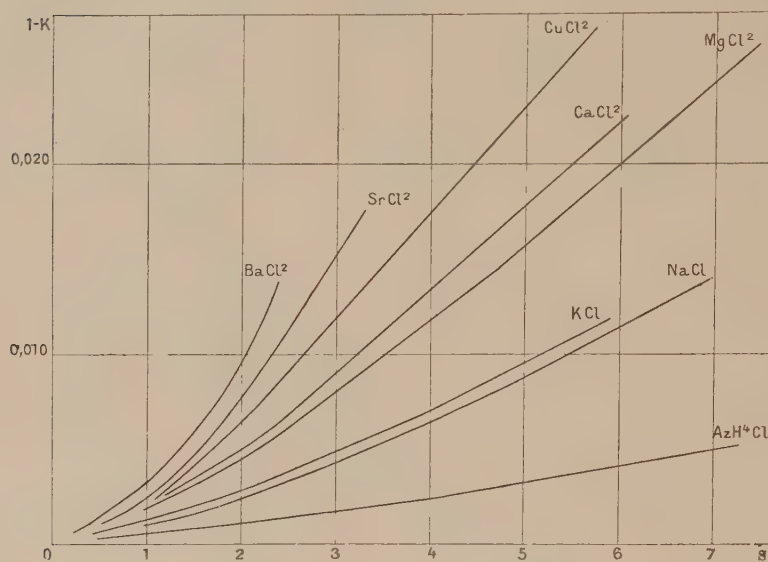


lation qui existe entre S et S' . Le passage d'une variable à l'autre ne fait qu'introduire sur les ordonnées une modification constante, quel que soit le sel considéré.

D'autre part, il existe entre S'' et S_1 la même relation qu'entre S et S' ; par suite, la position relative des courbes construites avec ces deux valeurs pour représenter la concentration est la même. La *fig. 2* représente les courbes relatives aux chlorures. On a porté sur l'une des abscisses les valeurs de S_1 , sur l'axe des ordonnées celles de $1-K$. On voit que ces courbes ont une forme beaucoup plus

simple que celles obtenues avec S; de plus, elles ne se coupent en aucun point quand on les prolonge jusqu'à saturation; enfin elles se rangent dans l'ordre des poids moléculaires.

Fig. 2.

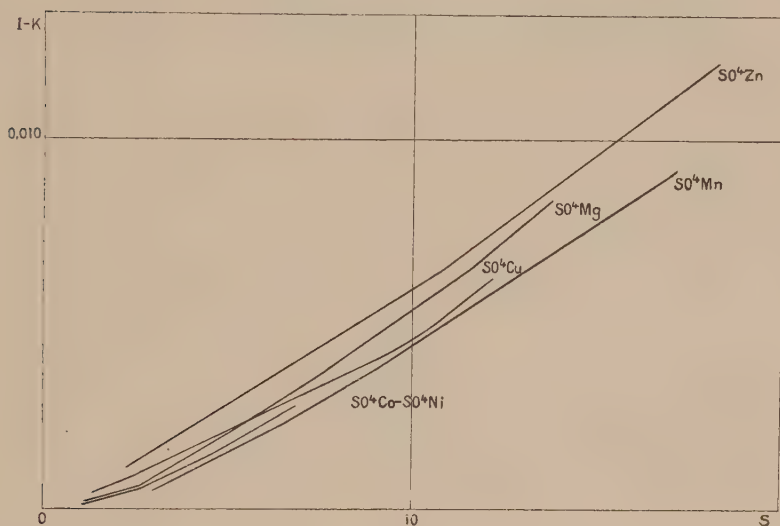


Je résume, dans le Tableau suivant, les faits énoncés plus haut. La première colonne contient les poids moléculaires des sels considérés rangés par ordre de grandeur; les colonnes suivantes contiennent le rang occupé par la courbe de contraction en prenant différentes variables pour représenter la concentration.

	P. M.	S et S'.	S ₁ et S''.
AzH ⁺ Cl	53,49	1	1
NaCl	58,51	8	2
KCl	74,59	4	3
MgCl ₂	95,28	7	4
CaCl ₂	110,90	5	5
CuCl ₂	134,20	6	6
SrCl ₂	158,58	3	7
BaCl ₂	208,18	2	8

Les mêmes faits se retrouvent pour les autres solutions étudiées. Sans insister davantage sur les résultats numériques qui sont tous contenus dans les Tableaux donnés plus haut, je donnerai les graphiques qui les résument. La *fig. 3* représente les courbes obtenues pour les sulfates

Fig. 3.



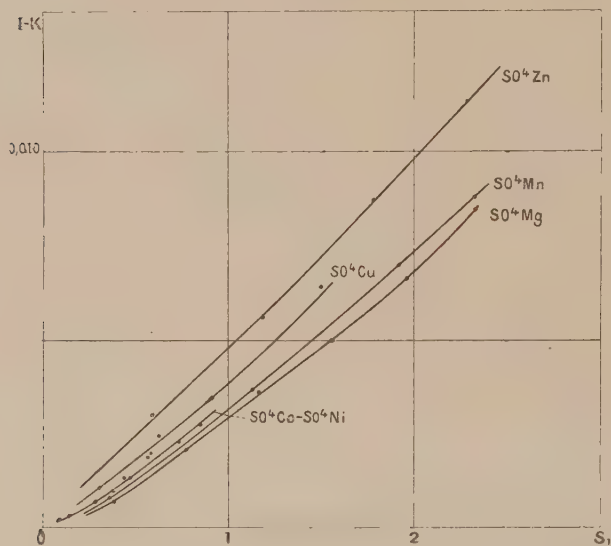
de la série magnésienne en portant en abscisses les valeurs de S , en ordonnées celles de $1-K$. La *fig. 4* est relative aux mêmes sels, mais la concentration y est représentée par S_1 .

On voit que les courbes se rangent dans l'ordre des poids moléculaires quand on emploie la variable S_1 , et dans un ordre tout différent quand on emploie la variable S . Voici, d'ailleurs, un Tableau disposé comme celui qui a été donné pour les chlorures, et indiquant les rangs des courbes de contraction et les poids moléculaires :

	P. M.	S et S'.	S ₁ et S''.
SO ⁴ Mg.....	120,44	4	1
SO ⁴ Mn.....	151,06	1	2
SO ⁴ Ni.....	155,06	}	3
SO ⁴ Co.....	155,06		
SO ⁴ Cu.....	159,36	3	4
SO ⁴ Zn.....	161,56	5	5

Les courbes obtenues pour les sulfates de cobalt et de nickel coïncident dans les deux cas. Ces deux sels ont, en effet, le même poids moléculaire, et c'est là une vérifica-

Fig. 4.



tion intéressante du cas général. Pour montrer jusqu'à quel point on peut considérer les courbes relatives à ces deux sels comme coïncidant exactement, je mettrai en regard quelques résultats donnés directement par l'expérience et correspondant à des concentrations très voisines :

Sulfate de nickel.		Sulfate de cobalt.	
S ₁ .	1 — K.	S ₁ .	1 — K.
0,581	0,00199	0,570	0,00190
0,297	0,00058	0,288	0,00058
0,189	0,00039	0,187	0,00038

Comme on le voit, les différences sont bien plus petites que les erreurs attribuables aux mesures.

Les résultats obtenus sur les solutions des acides gras présentent un certain nombre d'irrégularités, dont quelques-unes sont susceptibles d'une interprétation intéressante.

La courbe relative à l'acide acétique passe au-dessus de celle de l'acide propionique à partir du point qui correspond à une concentration d'environ 40 pour 100.

Dans les solutions concentrées, l'acide acétique se comporte donc comme si son poids moléculaire avait une valeur plus élevée que celle qui correspond à sa formule chimique. On est donc conduit à admettre qu'il se produit une condensation moléculaire. Les expériences de Cahours sur les densités de vapeur de l'acide acétique, celles de MM. Raoult et Recoura sur les tensions de vapeur des solutions dans l'acide acétique conduisaient déjà à admettre que la molécule d'acide acétique, à l'état de liquide ou de vapeur saturée, est plus complexe qu'à l'état de gaz parfait. Il semble donc que ces molécules complexes se dédoublent de la même façon quand elles se dissèminent soit dans le vide, soit dans un gaz, soit dans un liquide.

Pour m'assurer que ce résultat n'était pas dû à des erreurs de mesure, j'ai repris les calculs au moyen des chiffres donnés par M. Oudemans (¹).

J'ai obtenu le même résultat, comme le montre le Tableau suivant, qui permet de comparer les résultats déduits soit des mesures de M. Oudemans, soit de mes propres recherches.

(¹) OUDEMANS, *Sur les densités des mélanges d'acide acétique et d'eau* (*Archives néerlandaises des Sciences*).

D'après Oudemans.

S.	1 — K.	S.	1 — K.
90	0,1181	89,654	0,1073
80	0,0756	81,235	0,0755
60	0,0393	58,341	0,0346
40	0,0150	39,451	0,0121

Les résultats donnés par les acides chlorés ou bromés présentent de grandes irrégularités. Ces corps sont assez difficiles à isoler et à doser; ils sont relativement peu stables et réagissent sur l'eau plus ou moins rapidement.

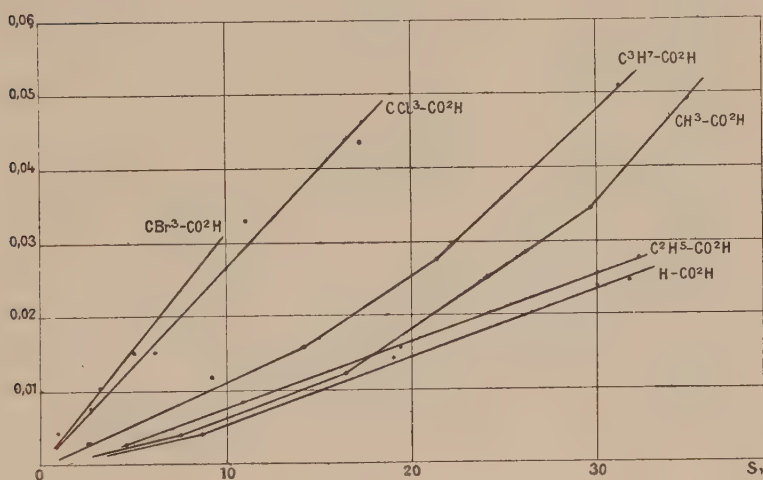
J'ai observé, en effet, que les solutions des acides brom-acétiques se séparaient, au bout de quelque temps, en deux couches superposées et laissaient dégager de l'acide bromhydrique. Pour toutes ces raisons, les résultats relatifs à ces corps doivent être considérés comme peu précis.

Je dois signaler, cependant, que la plupart des points relatifs à l'acide monochloracétique viennent se placer au-dessous de la courbe relative à l'acide butyrique, bien que le poids moléculaire de ce dernier corps soit le moins élevé. Cette exception tient peut-être à des erreurs de mesure, mais elle peut aussi s'expliquer en admettant que l'acide butyrique se comporte en solution comme l'acide acétique. Cette hypothèse se trouve appuyée par ce fait que la courbe relative à l'acide butyrique présente tout à fait la même allure que celle de l'acide acétique, comme on le voit sur la *fig.* 5.

Les courbes qui représentent la variation du coefficient de contraction ne présentant aucune partie rigoureusement rectiligne, il n'y a pas lieu de chercher de relation de proportionnalité entre le coefficient de contraction et le poids moléculaire des corps dissous. Si cette proportionnalité existe, ce n'est probablement que dans le voisinage de l'origine, et la précision des expériences ne permet plus alors de rien affirmer d'une manière absolue. Néanmoins,

le fait que les courbes de contraction se rangent dans l'ordre des poids moléculaires suffit à indiquer que les phénomènes de variation de volume produits lors de la dissolution suivent des lois analogues à celles que l'on a observées pour les variations de tensions de vapeur et les abaissements du point de congélation. L'ensemble des mesures qu'on vient de rappeler conduit à l'énoncé suivant :

Fig. 5.



Lorsqu'on représente la concentration par le rapport du nombre de molécules du corps dissous au nombre total de molécules de la dissolution, les courbes qui représentent la variation du coefficient de contraction en fonction de la concentration prennent une forme particulièrement simple ; de plus, ces courbes ne se coupent pas en général, et, pour chaque série de corps analogues, elles se rangent dans l'ordre de grandeur des poids moléculaires des corps.

On peut remarquer en outre qu'il n'y a aucune différence entre les courbes relatives aux sels anhydres et celles

qui se rapportent aux sels susceptibles de former des hydrates stables.

Le même résultat s'obtient d'ailleurs, pour les autres propriétés physiques, quand on les étudie de la même façon avec différentes variables.

Il semble donc résulter de là que nous ne pouvons rien conclure actuellement sur l'état d'hydratation des sels en dissolution; les recherches sur la contraction conduisent absolument au même résultat que celles de M. Bakhuis Roozeboom sur la solubilité et nous ne pouvons mieux faire que de reproduire la conclusion de ce savant ⁽¹⁾.

« Je crois qu'en ce moment il n'est pas possible de décider si toutes les molécules d'un sel sont occupées de la même manière par les molécules d'eau, ou s'il existe des complexes différents dont le nombre et la composition varient avec la concentration et la température.

» Nous ne pouvons aller plus loin que cet énoncé : la constitution du sel dissous diffère de celle du sel anhydre aussi bien que de celle de tous les hydrates qui peuvent s'y former à une température quelconque. »

VI.

Pour qu'une propriété physique des solutions puisse servir à obtenir des indications sur l'état des corps en dissolution, il faut que cette propriété satisfasse à certaines conditions que l'on peut exprimer en disant que, dans une expression mathématique de cette propriété, le corps dissous ne doit introduire qu'une seule variable indépendante. La densité des solutions, souvent considérée dans les travaux les plus récents, notamment par MM. Men-

(1) BAKHUIS ROOZEBOOM, *Étude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec les sels* (Archives néerlandaises des Sciences, t. XXIII; 1889).

delejeff et Pickering, ne satisfait pas à cette condition. Elle dépend en effet de la densité du corps dissous et de la variation de volume produite lors de la dissolution. Ces deux grandeurs ne sont liées par aucune relation connue ; tandis que la variation de volume est d'autant plus grande que le poids moléculaire du sel dissous est plus élevé, il n'existe aucune relation simple entre la densité d'un corps solide et son poids moléculaire, sauf dans quelques cas particuliers. On doit donc considérer la densité d'une solution comme dépendant de deux variables indépendantes, et, par suite, on ne peut rien en déduire relativement à l'état des sels dissous. Les cas que j'ai étudiés expérimentalement renferment des exemples qui permettent de mettre en évidence l'influence de ces deux variables.

Pour les sels métalliques analogues, la densité croît avec le poids moléculaire. Les deux variables, densité du sel et contraction, obéissent donc aux mêmes lois, et ces lois peuvent se retrouver dans l'étude des densités. Dans le cas des acides gras, au contraire, la densité décroît quand le poids moléculaire augmente ; on doit donc obtenir pour la densité une fonction complexe, et cela suffit à montrer que la simplicité observée dans le cas précédent n'est qu'apparente.

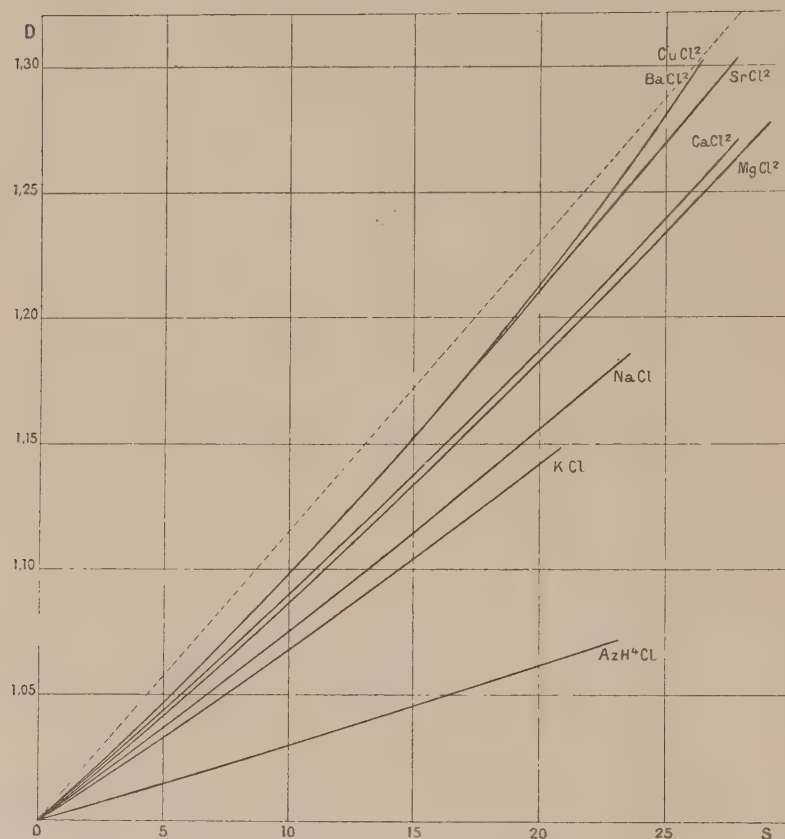
Nous allons examiner ces deux cas successivement.

Les densités des solutions de sels métalliques ont été étudiées en fonction de la concentration, représentée successivement par les variables S et S_1 . Les *fig.* 6 et 7 représentent les courbes de densité des solutions de chlorures construites au moyen de ces variables. On retrouve là, comme il était naturel de s'y attendre, des résultats analogues à ceux qui ont été obtenus dans l'étude du coefficient de contraction.

Les courbes construites en représentant la concentration par le poids de sel contenu dans 100^{gr} de dissolution se placent dans un ordre qui n'a aucun rapport avec celui

des poids moléculaires. Sur la figure, les courbes relatives aux chlorures de strontium, de baryum et de cuivre, coïncident sur une partie de leur étendue.

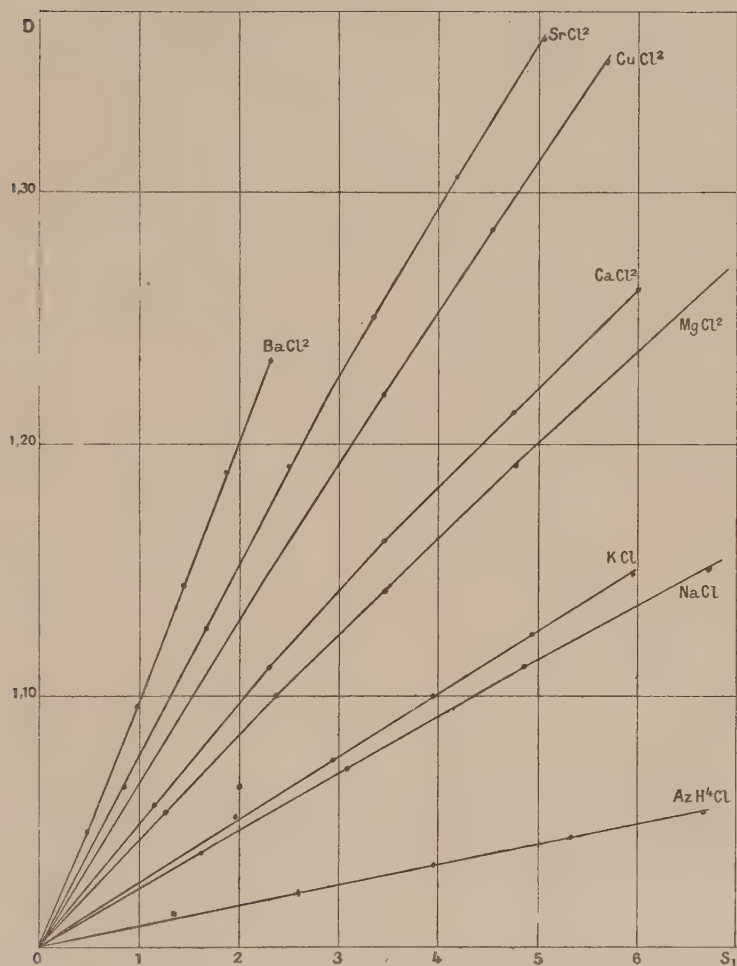
Fig. 6.



En construisant la figure à une plus grande échelle, on voit que les courbes se rangent dans l'ordre suivant : chlorure d'ammonium, chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorure de magnésium, chlorure de calcium, chlorure de strontium, chlorure de baryum, chlorure de cuivre.

Quand on représente, au contraire, la concentration par le nombre de molécules de sel contenues dans 100 mo-

Fig. 7.

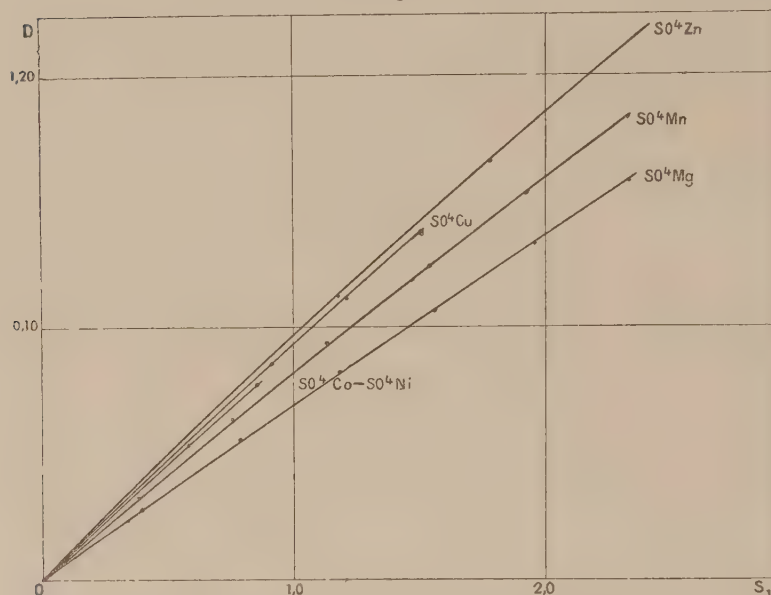


lécules de mélange, les courbes se rangent dans l'ordre des poids moléculaires, comme on le voit sur la *fig. 7*. Le même fait se retrouve avec les sulfates de la série

magnésienne, pour lesquels je représente seulement les courbes de densité construites en représentant la concentration par S_1 (fig. 8).

Ce résultat est d'ailleurs en accord avec ceux de M. Valson, relatifs aux modules de densité, bien que ce savant n'ait pas vu la relation qui existe entre les nom-

Fig. 8.



bres qu'il donne et les poids moléculaires des sels dissous. Voici, en effet, les modules qu'il donne pour les éléments constitutifs des sels considérés :

	Valeurs rapportées aux poids équivalents.
Az H ⁺	0,0
Na.....	1,2
K.....	1,5
Mg.....	1,4
Ca.....	1,4

Valeurs rapportées
aux poids
équivalents.

Cu.....	2,9
Sr.....	2,9
Ba.....	3,9
Mn.....	2,5
Zn.....	2,7
Cl.....	0,0
SO ⁴	1,2

Si l'on calcule, en partant de ces données, les modules relatifs aux chlorures et aux sulfates, on trouve les nombres suivants :

Valeurs rapportées
aux poids
équivalents.

Az H ⁴ Cl.....	0,0
Na Cl.....	1,2
K Cl.....	1,5
Mg Cl ²	2,8
Ca Cl ²	2,8
Cu Cl ²	5,8
Sr Cl ²	5,8
Ba Cl ²	7,8
SO ⁴ Mg.....	5,2
SO ⁴ Mn.....	7,4
SO ⁴ Cu.....	8,2
SO ⁴ Zn.....	7,8

On voit que ces modules croissent quand le poids moléculaire augmente. Il y a cependant une exception. D'après les données de M. Valson, le sulfate de cuivre aurait un module plus grand que le sulfate de zinc, tandis que mes mesures conduisent à placer la courbe de densité des solutions de sulfate de cuivre au-dessous de celle du sulfate de zinc. Je crois qu'il s'agit là d'une erreur de mesure attribuable à M. Valson. Pour m'assurer d'ailleurs de l'exactitude des résultats que j'avais obtenus,

j'ai prié M. Henri Gautier de déterminer pour une solution de sulfate de cuivre la densité et la concentration. Le chiffre qu'il a obtenu est le suivant :

$$S' = 1,632 \quad D = 1,1401.$$

Le point correspondant se place très près de la courbe que j'ai obtenue pour les solutions de sulfate de cuivre; la légère différence qui existe provient d'ailleurs de ce que les procédés de dosage employés par M. Gautier et par moi comportent des erreurs de sens contraires. M. Gautier a opéré par électrolyse, ce qui donne des résultats trop forts, tandis que j'ai opéré par précipitation du sel à l'état de sulfate de baryte et d'oxyde de cuivre, ce qui donne des résultats trop faibles pour la concentration. Je crois donc pouvoir conserver le résultat énoncé :

Pour les solutions de chlorures d'une part, de sulfates d'autre part, la densité correspondant à une concentration donnée est d'autant plus forte que le poids moléculaire est plus élevé, à condition de représenter la concentration par le rapport du nombre de molécules de corps dissous au nombre total de molécules du mélange.

En examinant les *fig.* 7 et 8, on voit que les courbes construites en représentant la concentration par S_1 présentent une forme particulièrement simple. Ce ne sont pas des droites, car elles ont une courbure très faible; mais elles s'écartent très peu d'une droite dans des intervalles de concentration assez étendus.

Si, au lieu de construire les courbes qui représentent la variation de la densité, on trace celle qui représente les volumes des solutions, on trouve un résultat analogue; mais la courbure est plus accentuée en général que cela n'a lieu pour la densité. Je reviendrai plus loin sur l'utilisation de cette propriété que les courbes de densité sont approximativement des droites.

Examinons maintenant le cas des acides gras. Les premiers termes de la série sont des liquides miscibles avec l'eau en toute proportion. S'il n'y avait pas de contraction, la courbe de densité serait une droite allant du point qui représente la densité de l'eau au point qui représente la densité de l'acide. La contraction existant et étant toujours positive, la densité sera toujours représentée par un arc de courbe ayant mêmes extrémités que cette droite et située au-dessus d'elle; cet arc de courbe s'écartera d'autant plus de la droite que la contraction sera plus forte, par suite que le poids moléculaire sera plus élevé.

Si l'on imagine un corps miscible à l'eau en toutes proportions et ayant même densité que ce liquide, on voit qu'il existera forcément un mélange pour lequel la densité présentera une valeur maxima; le point correspondant à ce maximum sera d'autant plus rapproché de l'origine que la contraction à l'origine sera plus forte, c'est-à-dire que le poids moléculaire sera plus élevé. Il est bien évident que ce résultat pourra s'observer si la densité du corps dissous, sans coïncider exactement avec celle de l'eau, ne s'en écarte pas notablement; c'est, en effet, ce qui se présente avec les acides gras. On sait depuis longtemps que les densités des solutions de l'acide acétique présentent un minimum; j'ai pu constater également l'existence d'un maximum dans le cas des acides propionique, butyrique et valérique.

Le Tableau suivant donne, pour ces différents acides, le poids moléculaire et la position approximative du maximum de densité, que j'ai cru inutile de déterminer d'une façon très précise.

	P. M.	S., concentration correspondant au maximum.
Acide acétique.....	60	55
Acide propionique.....	74	45
Acide butyrique.....	88	10
Acide valérique.....	102	1

Comme on le voit, le point correspondant au maximum est d'autant plus rapproché que le poids moléculaire est plus élevé : ce fait me semble suffisant pour éliminer l'opinion, qui a été émise quelquefois, que le maximum de densité dans les solutions correspond à l'existence d'un hydrate défini du corps dissous. Cette opinion avait d'ailleurs été déjà combattue par M. Oudemans, qui a montré que la position du maximum de densité des solutions d'acide acétique varie avec la température à laquelle on opère.

En cherchant à expliquer la production de ce maximum de densité, j'ai été amené à rechercher si l'on n'observerait pas un phénomène analogue toutes les fois qu'on mélangerait deux liquides possédant des densités très voisines. Il n'est pas très facile de trouver des liquides satisfaisant à cette condition et susceptibles, en outre, de se mélanger en toutes proportions; j'ai pu cependant en obtenir deux couples : ce sont l'éther acétique et la benzine d'une part; l'alcool méthylique et l'alcool amylique d'autre part. Je résume dans les Tableaux suivants les résultats de mes mesures; la première colonne donne la densité observée à 15°, la deuxième et la troisième donnent les volumes des liquides qui ont été employés pour obtenir le mélange.

I. — *Alcools méthylique et amylique.*

Densité.	Alcools	
	méthylique.	amylique.
0,792	150	0
0,794	125	25
0,797	100	50
0,801	75	75
0,805	50	100
0,808	25	125
0,812	0	150

II. — *Benzine et éther acétique.*

Densité.	Benzine.	Éther acétique.
0,878	150	0
0,880	125	25
0,883	100	50
0,886	75	75
0,890	50	100
0,894	25	125
0,898	0	150

Comme on le voit, bien que ces liquides possèdent des densités très voisines les unes des autres, on n'observe pas de maximum. La production de ce phénomène n'est donc pas due seulement au mélange des molécules de nature différente. Comme il n'a été observé que pour des solutions aqueuses, on pourrait le considérer comme venant à l'appui de l'opinion souvent émise que la molécule d'eau a une constitution spéciale. On se l'explique cependant tout aussi bien, et d'une façon plus plausible, en admettant que la contraction correspond à la production d'une combinaison entre ces deux corps mélangés.

La *fig. 9* représente les courbes de densité des solutions aqueuses d'acides gras.

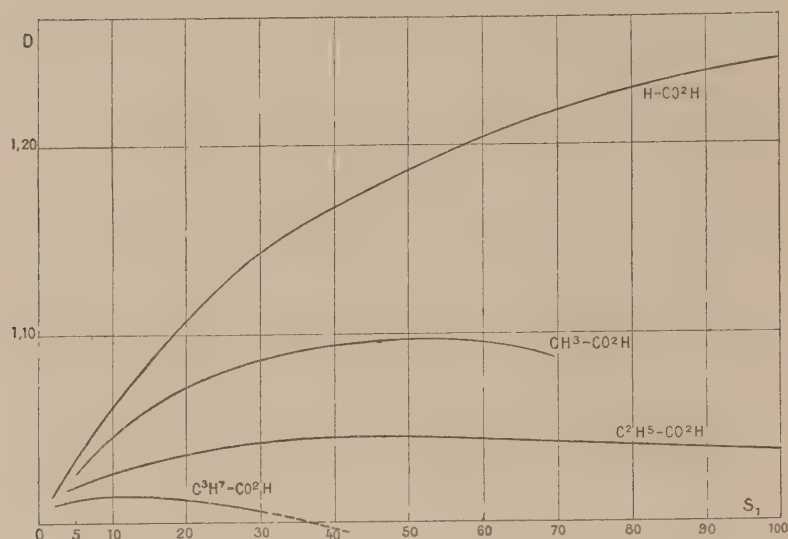
On voit sur cette figure que les solutions d'acide formique ne présentent pas de maximum de densité; la densité de l'acide (1,24) est trop éloignée de celle de l'eau pour que le phénomène puisse se produire. Le maximum est, au contraire, très net pour les acides acétique, propionique et butyrique. Je n'ai pas marqué les quelques points que j'ai obtenus relativement à l'acide valérique, car ils seraient trop voisins de l'origine dans cette figure à échelle réduite.

Les courbes de densité se rangent dans l'ordre inverse des poids moléculaires; cependant, dans le voisinage de l'origine, l'allure des courbes semble indiquer qu'il y a

intersection des différentes courbes et, par suite, transposition. Cela résulterait de ce que, à l'origine, l'influence de la contraction, devenant prépondérante, déterminerait la place des différentes courbes.

Il est difficile d'obtenir des points très voisins de l'origine, à cause de la faible différence de densité des corps

Fig. 9.



mélangés. Voici cependant quelques résultats que j'ai pu obtenir pour des solutions étendues, en opérant avec les plus grandes précautions et sur des corps très soigneusement purifiés.

	S.	S ₁ .	D.
Acide formique.....	1,810	0,716	1,0053
Acide propionique.....	1,456	0,358	1,0008
Acide butyrique.....	1,626	0,325	1,0012
Acide valérique.....	1,517	0,271	1,0007

Les droites qui joignent à l'origine les points ainsi déterminés se placent dans l'ordre suivant : acide propio-

nique, acide valérique, acide butyrique, acide formique. Il y a donc renversement au moins partiel de l'ordre dans lequel se trouvent placées les courbes de densité quand les solutions deviennent très étendues.

En résumé, les résultats obtenus dans l'étude des densités sont loin d'être aussi simples que ceux qui sont relatifs aux coefficients de contraction. La densité d'une solution dépend de plusieurs facteurs dont les effets peuvent être mis en évidence dans quelques cas particuliers. L'emploi des densités ne semble donc pas justifié dans les recherches sur l'état des corps en dissolution.

VI.

Le fait que, lorsqu'on emploie une variable convenable pour représenter la concentration, les densités des solutions salines peuvent être approximativement représentées par des fonctions linéaires, est susceptible d'applications intéressantes. Il importe tout d'abord de se faire une idée de l'approximation qu'on peut ainsi obtenir. Considérons d'abord le cas des chlorures métalliques. Si l'on représente la densité des solutions jusqu'à saturation par la droite obtenue en joignant à l'origine le point obtenu expérimentalement pour une solution de concentration moyenne, on fait une erreur qui atteint son maximum pour la solution la plus concentrée. Je résume, dans le Tableau suivant, les erreurs relatives que l'on peut commettre ainsi pour les différents chlorures. En pratique, cette erreur pourra être beaucoup atténuée, pour peu que l'on ait une idée approximative sur l'ordre de grandeur de la concentration à déterminer. En tout cas, on pourra toujours opérer par approximations successives et il suffira de deux opérations pour atteindre une précision comparable à celle que donnent les dosages usuels.

	Sel anhydre contenu dans la solution.	Erreur relative sur S_1 .
	Pour 100.	
AzH^3Cl	18	$\frac{1}{120}$
NaCl	20	$\frac{1}{100}$
KCl	21	$\frac{1}{70}$
MgCl^2	25	$\frac{1}{50}$
CaCl^2	27	$\frac{1}{40}$
CuCl^2	30	$\frac{1}{35}$
SrCl^2	30	$\frac{1}{50}$
BaCl^2	21	$\frac{1}{180}$

Les chlorures considérés sont des sels assez solubles; pour les sulfates qui possèdent des solubilités beaucoup moindres, les erreurs seront bien plus petites. Il suffit, pour s'en rendre compte, d'examiner les courbes de densité relatives aux sulfates qui sont presque rigoureusement rectilignes.

L'application qu'on peut faire de cette propriété est la détermination de l'état d'équilibre qui s'établit dans une dissolution contenant plusieurs corps susceptibles de réagir les uns sur les autres.

Si l'on mélange, par exemple, des dissolutions de chlorure de sodium et de sulfate de potassium, on admet qu'il se forme, au sein de la liqueur, quatre sels différents : chlorure de sodium, chlorure de potassium, sulfate de sodium, sulfate de potassium. La détermination des proportions relatives de ces différents sels ne peut se faire par voie chimique, car l'introduction d'un réactif dans le mélange détermine immédiatement une modification de l'état d'équilibre. Cette méthode, appliquée par Malaguti, n'est légitime que dans le cas particulier où les vitesses de réaction des corps primitivement en présence sont excessivement faibles par rapport aux vitesses des réactions utilisées pour le dosage; tel est le cas de l'éthérification. Mais, dans la plupart des cas, le seul procédé admissible consiste à

étudier une propriété physique de la dissolution complexe et à en déduire une équation contenant les proportions des différents sels comme inconnues.

Supposons, par exemple, qu'après avoir mélangé n molécules de chlorure de sodium et m molécules de sulfate de potassium, on ait obtenu :

p_1	molécules de chlorure de sodium,
p_2	» chlorure de potassium,
p_3	» sulfate de sodium,
p_4	» sulfate de potassium.

Une propriété physique de la dissolution, H , sera fonction de ces quatre inconnues; pour avoir l'équation cherchée, il suffira de déterminer la forme de cette fonction φ

$$H = \varphi(p_1, p_2, p_3, p_4).$$

Si l'on étudie séparément la propriété H pour les solutions des quatre sels, on obtient quatre relations

$$H = f_1(p_1), \quad H = f_2(p_2), \quad H = f_3(p_3), \quad H = f_4(p_4);$$

par suite, H sera fonction de f_1, f_2, f_3, f_4 . On admet généralement que

$$H = f_1 + f_2 + f_3 + f_4.$$

Cette relation est sensiblement exacte, quelle que soit la propriété considérée, si l'on se borne à l'étude des solutions très étendues; mais il n'en est plus de même dès que la concentration prend une valeur notable. Dans ces conditions, l'étude des densités conduit à des résultats assez simples. Les fonctions f_1, f_2, f_3, f_4 peuvent être considérées comme linéaires; de plus, la relation $H = f_1 + f_2 + \dots$, qui n'en résulte pas nécessairement, se vérifie très sensiblement, même dans les solutions concentrées.

Le fait que les fonctions f sont linéaires peut s'expri-

mer en disant que la variation de densité produite par l'addition d'une certaine quantité de sel est la même, que l'on prenne comme dissolvant l'eau pure ou une solution déterminée de ce sel. Si l'on considère une solution d'un sel dans laquelle le dissolvant est une solution d'un autre sel, on peut donc s'attendre à retrouver le même résultat; mais il faut, néanmoins, une vérification expérimentale.

J'ai effectué cette vérification sur un certain nombre de solutions mixtes de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. Voici comment étaient dirigées ces expériences :

Dans une solution de chlorure de sodium, de densité et, par suite, de concentration connue, on faisait dissoudre un poids déterminé de chlorure de potassium fondu, puis desséché longuement dans le vide. On étendait ensuite cette dissolution en y ajoutant des poids connus de la solution primitive de chlorure de sodium, et, pour chacune des solutions obtenues, on déterminait la densité à 0°. Cela revient, en somme, à étudier les dissolutions de chlorure de potassium dans une solution de chlorure de sodium.

Voici un Tableau qui résume ces mesures. Elles portent sur quatre séries de solutions, désignées respectivement par les lettres A, B, C et D. Les trois premières colonnes donnent le nombre de molécules de chlorure de sodium, de chlorure de potassium et d'eau qui ont été mélangés pour obtenir la dissolution considérée. La troisième colonne et la quatrième donnent, pour les chlorures de sodium et de potassium, le rapport du nombre de molécules au nombre total de molécules du mélange; enfin, j'ai inscrit dans la dernière colonne les densités mesurées sur ces dissolutions à la température de 0°.

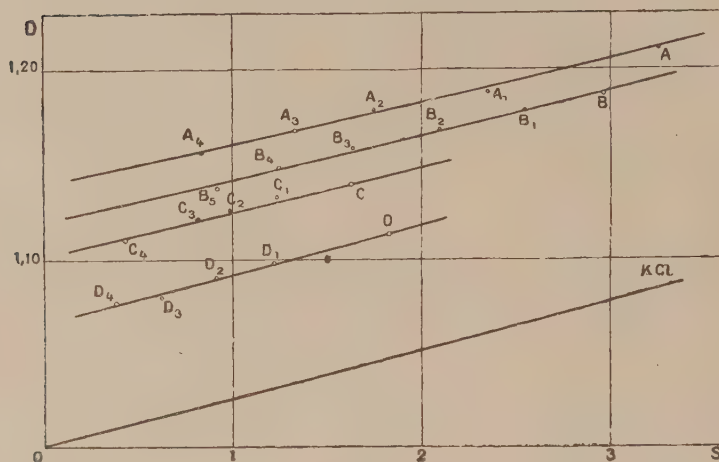
Solution.	NaCl.	KCl.	H ² O.	(S ₁) NaCl.	(S ₁) KCl.	D.
A....	5,52	2,87	79,94	6,24	3,25	1,2111
A ₁ ...	12,57	4,69	182,00	6,30	2,35	1,1895
A ₂ ...	11,76	3,27	171,10	6,32	1,76	1,1786
A ₃ ...	11,93	2,47	172,02	6,40	1,32	1,1679
A ₄ ...	12,32	1,64	183,54	6,24	0,83	1,1571
B....	3,59	1,96	60,74	5,41	2,96	1,1865
B ₁ ...	9,95	4,65	168,48	5,43	2,54	1,1783
B ₂ ...	10,12	3,90	171,24	5,44	2,10	1,1682
B ₃ ...	10,25	3,08	173,47	5,48	1,65	1,1585
B ₄ ...	10,16	2,28	172,04	5,50	1,24	1,1471
B ₅ ...	9,11	1,51	154,27	5,52	0,91	1,1369
C....	6,68	2,55	148,43	4,24	1,62	1,1397
C ₁ ...	6,08	1,73	135,06	4,25	1,21	1,1324
C ₂ ...	7,00	1,62	155,56	4,26	0,99	1,1252
C ₃ ...	8,01	1,55	177,98	4,27	0,82	1,1207
C ₄ ...	7,54	0,77	167,50	4,29	0,43	1,1097
D....	1,67	1,07	56,09	2,84	1,82	1,1124
D ₁ ...	4,75	2,02	159,15	2,86	1,22	1,0974
D ₂ ..	4,76	1,52	159,53	2,87	0,91	1,0899
D ₃ ...	4,76	1,01	159,64	2,88	0,61	1,0784
D ₄ ...	4,79	0,65	160,30	2,89	0,39	1,0752

Les résultats contenus dans ce Tableau ont été interprétés graphiquement dans la *fig.* 10. La droite qui part de l'origine représente les densités des solutions de chlorure de potassium dans l'eau pure. Les quatre autres courbes représentent les densités des solutions de chlorure de potassium dans diverses solutions de chlorure de sodium. Malgré les irrégularités qui résultent de ce que la teneur en chlorure de sodium n'est pas rigoureusement la même dans les différentes solutions d'une même série, on voit que les différents points se placent, à très peu de chose près, sur une série de droites. Ces droites sont sensiblement parallèles entre elles et à la droite, qui représente les densités des solutions de chlorure de potassium dans l'eau pure.

Il en résulte que la densité des solutions des chlorures de sodium et de potassium étant représentée par les expressions

$$D - 1 = a S_1, \quad D - 1 = b S_1,$$

Fig. 10.



la densité d'une solution mixte de ces chlorures sera représentée par la fonction suivante

$$D - 1 = a S_1 (\text{Na Cl}) + b S_1 (\text{K Cl}).$$

La solution la plus concentrée A contient jusqu'à $6^{\text{mol}}, 2$ de chlorure de sodium et $3^{\text{mol}}, 25$ de chlorure de potassium, ce qui correspond à environ 35 pour 100 de sel anhydre dans la dissolution.

Il faut remarquer que cette forme simple de la fonction n'est obtenue que grâce au choix particulier de la variable qui représente la concentration. Ce n'est que cette variable, en effet, qui permet de tenir compte de la quantité des différents éléments du mélange, en exprimant la concentration de l'un quelconque de ces éléments.

On peut résumer ainsi les résultats obtenus :

1° *La densité d'une solution aqueuse d'un sel métallique peut être sensiblement représentée par une fonction linéaire de la concentration, à condition de définir cette concentration par le rapport du nombre de molécules du sel au nombre total de molécules du mélange (sel + eau).*

2° *La densité d'une solution mixte de sels métalliques peut être sensiblement représentée par une fonction linéaire de la concentration de l'un de ces sels, la concentration des autres sels restant constante, à condition de définir la concentration de chaque sel par le rapport du nombre de ses molécules au nombre total de molécules du mélange (différents sels + eau).*

Cette loi, relative aux solutions mixtes, n'est susceptible de vérification expérimentale que pour les sels qui ont un ion commun. Si l'on admet qu'elle s'étend aux sels dont les deux ions diffèrent, on a un moyen de déterminer, par une simple mesure de densité, une relation entre les termes d'un système dissous en équilibre. Notons que l'hypothèse que nous faisons ici est absolument inévitable dans l'étude des équilibres dans les dissolutions.

Des applications numériques de cette méthode ne seraient intéressantes qu'à condition d'être en nombre suffisant pour permettre une application aux différentes formules proposées pour les équilibres chimiques. Cela ne rentre pas dans le cadre de ce travail; aussi me suis-je borné à faire quelques applications qualitatives de cette méthode.

I. *Acide sulfurique et sulfate de sodium.* — Les solutions mixtes d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, doivent, d'après M. Berthelot, contenir du sulfate acide de sodium. Le cas a été vérifié pour le sulfate de potassium par M. Bouty, dans ses recherches sur les équilibres chimiques au moyen de l'électromètre. J'ai appliqué la méthode des densités au cas du sulfate de sodium.

La méthode ne serait pas applicable si, à concentrations égales, la densité des solutions de sulfate acide de sodium était égale aux moyennes des densités des solutions d'acide sulfurique et de sulfate de sodium. Les différences ne sont pas très grandes en réalité, mais elles sont néanmoins notablement supérieures aux erreurs d'expériences. Dans le Tableau suivant, j'ai inscrit dans la première colonne ces concentrations, dans la deuxième les densités des solutions d'acide sulfurique, dans la troisième les densités des solutions de sulfate de sodium, dans la quatrième les densités des solutions de sulfate acide de sodium, dans la cinquième enfin les différences entre la moyenne des densités d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, et la densité de la solution correspondante de sulfate acide de sodium; ces nombres sont calculés d'après des mesures très soignées effectuées par Mari-gnac.

S.	D (SO ⁴ H ²).	D'(SO ⁴ Na ²).	D''(SO ⁴ Na H).	Différence.
0,497	1,01919	1,03640	1,02729	0,00099
0,998	1,03721	1,07045	1,05267	0,00116
1,96	1,07163	1,13350	1,10007	0,00246
3,84	1,13370	1,24393	1,18332	0,00549

D'après cela, la densité observée pour un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de sodium doit, s'il se forme du sulfate acide de sodium, être plus faible que la densité calculée d'après la formule

$$D - 1 = a S_{I(SO^4H^2)} + b S_{II(SO^4Na^2)}.$$

Voici les résultats de quelques mesures que j'ai effectuées à ce sujet. Trois solutions mixtes d'acide sulfurique et de sulfate de sodium ont été préparées en mélangeant des solutions de densités et par suite de compositions connues. On a déterminé ensuite la densité dans ces solutions à 0°. Les deux premières colonnes du Tableau ci-

dessous donnent les valeurs de S_1 relatives à l'acide sulfurique et au sulfate de sodium; les deux dernières donnent les densités observées et calculées.

SO^4H^2 .	SO^4Na^2 .	D (observée).	D (calculée).
2,13	1,02	1,1349	1,13668
1,60	1,49	1,1455	1,14827
0,89	2,21	1,1682	1,16959

Les différences, quoique faibles, sont supérieures à l'erreur probable sur les mesures et sont toujours dans le même sens. L'étude des densités conduit donc à conclure qu'il se forme du sulfate acide de sodium quand on mélange des solutions d'acide sulfurique et de sulfate de sodium.

II. *Acide chlorhydrique et chlorure cuivrique.* — C'est un fait bien connu que la coloration d'une solution de chlorure cuivrique est notablement modifiée par l'addition d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. M. Engel, dans ses études sur la solubilité des sels en présence des acides, des bases et des sels (¹), est arrivé à conclure que les solutions mixtes de chlorure cuivrique et d'acide chlorhydrique devaient contenir un chlorhydrate de chlorure cuivrique qu'il a pu d'ailleurs faire cristalliser. Ses expériences contiennent les données nécessaires pour comparer les densités des solutions mixtes à celles des solutions séparées.

Le Tableau suivant contient les résultats que j'ai obtenus en effectuant cette comparaison. Les deux premières colonnes contiennent les valeurs de S_1 pour l'acide chlorhydrique et le chlorure cuivrique; les deux dernières les densités observées et calculées.

(¹) ENGEL, *Annales de Chimie et de Physique*, 1888, 1889.

$S_1(\text{Cu Cl}^2)$.	$S_1(\text{H Cl})$.	D (observée).	D (calculée).
48,6	0	1,490	
45,0	4,6	1,475	1,501
40,4	10,6	1,435	1,515
22,8	34,2	1,319	1,442

Les différences considérables entre les densités observées et calculées indiquent une réaction chimique que l'on peut supposer être la formation d'un chlorhydrate de chlorure.

VIII.

Au cours de ce travail, j'ai essayé d'élucider quelques questions relatives aux solutions, en utilisant les données expérimentales que j'avais obtenues. J'ai examiné, en particulier, la théorie de Sainte-Claire Deville qui a été rappelée au commencement de ce Mémoire.

Pour que l'on puisse comparer la chaleur dégagée ou absorbée dans une transformation au travail mécanique correspondant et en déduire l'équivalent mécanique de la chaleur, il faut que cette transformation ne contienne pas de changement d'état; aussi Deville avait-il envisagé le cas des mélanges liquides, en particulier le mélange d'eau et d'acide sulfurique; on se trouve également dans de bonnes conditions en considérant la dilution des solutions salines. Les mesures de densité permettent de calculer le changement de volume qui correspond à une dilution déterminée; j'ai donc été amené à étudier la chaleur de dilution.

Le procédé le plus simple pour appliquer le principe de l'équivalence consiste à faire décrire au système que l'on considère un cycle isothermique. J'ai donc cherché à mesurer les chaleurs de dilution à température constante. J'ai employé, dans ce but, le calorimètre à glace de Bunsen. Voici comment étaient conduites les expériences :

Le calorimètre étant plongé dans la glace fondante, on

introduisait, dans le tube central, un poids connu de la solution sur laquelle on voulait opérer. Au bout de quelques instants, cette solution était à la température de 0° . On y ajoutait alors un poids connu d'eau à une température déterminée, c'est-à-dire une quantité de chaleur connue. On notait la quantité de chaleur absorbée par le calorimètre pour amener à 0° la nouvelle solution. La différence entre la quantité de chaleur ainsi observée et la quantité de chaleur calculée d'après le poids et la température de l'eau ajoutée donnait la chaleur de dilution à 0° . L'appareil était alors tout préparé pour une seconde expérience, et l'on pouvait continuer ainsi jusqu'à ce que le tube central fût plein.

La colonne de mercure a toujours un déplacement lent par suite de ce fait que la glace placée autour de l'appareil n'est pas pure et fond à une température inférieure à 0° . Il est facile de tenir compte de ce déplacement en l'observant pendant cinq minutes avant et après chaque opération, et l'on obtient alors des résultats très précis. Je citerai, pour donner une idée de la précision des mesures, les expériences suivantes, faites pour déterminer la valeur de la calorie :

I. Poids d'eau ajoutée.....	7 ^{gr} ,789
Température.....	20°,9
Correction.....	1 ^{div} ,54
Déplacement du mercure.	28 ^{div} ,9
Variation corrigée.....	30 ^{div} ,44
Valeur de la calorie.....	0,186
II. Poids d'eau ajoutée.....	7 ^{gr} ,683
Température.....	21°,05
Déplacement du mercure.	28 ^{div} ,2
Correction.....	1 ^{div} ,52
Variation corrigée.....	29 ^{div} ,72
Valeur de la calorie.....	0,183

III. Poids d'eau ajoutée.....	9 ^{gr} ,160
Température.....	17°,9
Déplacement du mercure.....	30 ^{div} ,15
Correction.....	6 ^{div} ,55
Variation corrigée.....	30 ^{div} ,70
Valeur de la calorie.....	0,187

Les divisions, considérées ici, avaient une longueur de un peu plus de 1^{cm}. Une petite calorie correspondait donc à un déplacement d'environ 2^{mm} de la colonne de mercure.

Je ne fais que rapporter brièvement ici les résultats de ces expériences qui ne se rattachent qu'indirectement à ce Mémoire. Voici les conclusions auxquelles je suis arrivé :

Pour les solutions des différents sels, une dilution correspond à une même variation de volume, met en jeu des quantités de chaleur très différentes. Il peut même y avoir changement de signe ; c'est-à-dire que la dilution correspond tantôt à un dégagement de chaleur, tantôt à une absorption de chaleur.

Par exemple, on observe un dégagement de chaleur quand on étend d'eau les solutions concentrées de chlorure de cuivre ou de chlorure de calcium. Au contraire, la dilution des solutions de chlorure d'ammonium, de chlorure de potassium, de sulfate de nickel, de sulfate de cobalt, de sulfate de manganèse, de sulfate de cuivre, de sulfate de zinc, donne lieu à une absorption de chaleur. Il en est de même pour les solutions étendues de chlorure de cuivre.

Il est donc impossible de regarder comme équivalents la chaleur mise en jeu et le travail correspondant à la contraction. Les quantités d'énergie absorbées par les variations intérieures du système sont considérables, et il est complètement impossible de les évaluer.

CONCLUSIONS.

Les mesures relatives aux densités et aux contractions dans les dissolutions qui sont contenues dans ce Mémoire conduisent aux conclusions suivantes :

I. Dans l'étude physique des dissolutions, on doit considérer des phénomènes qui ne dépendent que d'un seul facteur et les résultats fournis par les divers phénomènes qui satisfont à cette condition deviennent identiques. J'ai ainsi montré que les variations de volume produites lors de la dissolution, convenablement interprétées, présentent des variations parallèles à celles des tensions de vapeur et des abaissements du point de congélation du dissolvant.

II. Le choix de la variable employée pour représenter la concentration présente une grande importance. En appelant concentration le rapport du nombre de molécules de sel au nombre total de molécules du mélange, on obtient des résultats particulièrement simples. J'ai pu ainsi mettre en évidence une relation entre la grandeur du coefficient de contraction et le poids moléculaire du corps dissous, relation qui disparaît quand on représente la concentration par une autre variable. Les résultats ainsi obtenus viennent contredire les déductions de MM. Wüllner, Ruddorf et de Coppet, relatives à l'état d'hydratation des sels dissous.

III. En étudiant les densités des solutions, j'ai montré que cette grandeur dépend de deux facteurs, la contraction et la densité du sel dissous ; elle ne peut, par suite, être utilisée pour l'étude des dissolutions. Ces deux facteurs agissent tantôt dans le même sens, tantôt en sens inverse ; on est ainsi conduit à prévoir, pour certaines solutions, une concentration correspondant à un maximum de densité ; j'ai pu vérifier cette conclusion dans le cas des solutions aqueuses d'acides de la série grasse.

IV. Les densités des solutions des sels métalliques peuvent être considérées comme des fonctions linéaires de la concentration quand celle-ci est représentée par une variable convenable. Ce résultat s'étend aux solutions mixtes. Je l'ai vérifié pour les solutions mixtes des chlorures de potassium et de sodium. On déduit de là un procédé pour la détermination des équilibres chimiques dans les dissolutions.

Vu et approuvé.

Paris, le 10 mai 1892.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer.

Paris, le 10 mai 1892.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Indices de réfraction des gaz.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1892.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 mai 1892.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

18525

Quai des Grands-Augustins, 55.
